

BỘ Y TẾ
VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

HOÁ HỮU CƠ

HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐƠN CHỨC VÀ ĐA CHỨC

SÁCH DÙNG ĐÀO TẠO DƯỢC SĨ ĐẠI HỌC

TẬP 1



NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC

BỘ Y TẾ
VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO

HOÁ HỮU CƠ

Hợp chất hữu cơ đơn chức và đa chức

(Sách dùng để tạo dược sĩ đại học)

MÃ SỐ: Đ.20.Y.13

TẬP I

NHÀ XUẤT BẢN Y HỌC
HÀ NỘI - 2006

CHỦ BIÊN:

PGS. TS. Trương Thế Kỷ

THAM GIA BIÊN SOẠN:

ThS. Nguyễn Anh Tuấn

TS. Phạm Khánh Phong Lan

ThS. Đỗ Thị Thuý

PGS. TS. Đặng Văn Tịnh

ThS. Trương Ngọc Tuyền

THAM GIA TỔ CHỨC BẢN THẢO

TS. Nguyễn Mạnh Pha

ThS. Phí Văn Thâm

© Bản quyền thuộc Bộ Y tế (Vụ khoa học và Đào tạo)

LỜI GIỚI THIỆU

Thực hiện Nghị định 43/2000/NĐ-CP ngày 30/08/2000 của Chính phủ quy định chi tiết và hướng dẫn triển khai Luật Giáo dục, Bộ Giáo dục và Đào tạo và Bộ Y tế đã phê duyệt, ban hành các chương trình khung cho đào tạo Dược sĩ Đại học. Bộ Y tế tổ chức thẩm định sách và tài liệu dạy học các môn học cơ sở và chuyên môn theo chương trình mới nhằm từng bước xây dựng bộ sách chuẩn trong công tác đào tạo Dược sĩ Đại học ngành Y tế.

Bộ sách *Hoá hữu cơ* được biên soạn theo chương trình đào tạo môn Hoá học hữu cơ thuộc chương trình giáo dục của Đại học Y Dược thành phố Hồ Chí Minh trên cơ sở chương trình khung đã được Bộ Giáo dục và Đào tạo, Bộ Y tế phê duyệt.

Nội dung bộ sách chỉ đề cập những kiến thức lý thuyết về hoá hữu cơ, gồm 40 chương và chia làm 2 tập trình bày những kiến thức cơ bản về danh pháp, cấu trúc, cơ chế phản ứng, tính chất lý học và tính chất hoá học của các hợp chất hydrocarbon, các hợp chất đơn chức, các hợp chất đa chức, hợp chất tạp chất, hợp chất thiên nhiên và hợp chất cao phân tử.

Đối tượng sử dụng chính của bộ sách này là các sinh viên đang theo học tại Trường đại học Dược – khoa Dược các trường đại học ngành Y tế. Đồng thời cũng là tài liệu tham khảo tốt cho những học viên sau đại học.

Sách được biên soạn dựa theo chương trình đã được Bộ Y tế ban hành. Nội dung sách chỉ đề cập những kiến thức lý thuyết về Hoá hữu cơ.

Sách *Hoá hữu cơ* được các giảng viên giàu kinh nghiệm của Khoa Dược - Đại học Y Dược – Thành phố Hồ Chí Minh biên soạn. Sách đã được Hội đồng chuyên môn thẩm định sách giáo khoa và tài liệu dạy – học chuyên ngành Dược của Bộ Y tế thẩm định và được Bộ Y tế ban hành làm tài liệu dạy – học chính thức dùng đào tạo dược sĩ đại học của Ngành Y tế trong giai đoạn hiện nay. Trong thời gian từ 3 đến 5 năm, sách cần được chỉnh lý, bổ sung và cập nhật.

Vụ Khoa học và Đào tạo, Bộ Y tế xin chân thành cảm ơn Khoa Dược - Đại học Y Dược – Thành phố Hồ Chí Minh cùng các tác giả đã bỏ nhiều công sức để biên soạn cuốn sách này. Vì là lần đầu xuất bản nên chắc chắn còn nhiều thiếu sót, chúng tôi mong nhận được ý kiến đóng góp của đồng nghiệp và bạn đọc để cuốn sách ngày càng hoàn thiện.

**VỤ KHOA HỌC VÀ ĐÀO TẠO
BỘ Y TẾ**

MỤC LỤC

<i>Lời giới thiệu</i>	3
<i>Mở đầu</i>	9
CHƯƠNG 1: Cấu trúc điện tử của nguyên tử carbon và sự tạo thành các liên kết trong hợp chất hữu cơ	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Cấu trúc điện tử (electron) của nguyên tử carbon	11
2. Sự tạo thành các liên kết	13
CHƯƠNG 2: Các hiệu ứng điện tử trong hóa hữu cơ	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Hiệu ứng cảm ứng	22
2. Hiệu ứng liên hợp (cộng hưởng)	25
3. Hiệu ứng siêu liên hợp (Hyperconjugate effect)	29
CHƯƠNG 3: Cấu trúc phân tử hợp chất hữu cơ. Đồng phân và cấu dạng	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Đồng phân phẳng	31
2. Đồng phân lập thể - đồng phân không gian	33
CHƯƠNG 4: Khái niệm acid -base trong hóa hữu cơ	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Khái niệm acid -base theo Bronsted-Lowry (1923)	49
2. Khái niệm acid -base theo Lewis (1923)	51
3. Hằng số cân bằng acid – base	51
4. Yếu tố ảnh hưởng đến tính acid -base của chất hữu cơ	53
CHƯƠNG 5: Các loại phản ứng trong hóa hữu cơ và khái niệm về cơ chế phản ứng	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Các loại phản ứng trong hóa hữu cơ	54
2. Khái niệm về cơ chế phản ứng	57
CHƯƠNG 6: Các phương pháp hóa học và vật lý xác định cấu tạo hợp chất hữu cơ	<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>
1. Phương pháp hóa học	67
2. Phương pháp vật lý	68
CHƯƠNG 7: Alkan - Hydrocarbon no	
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Nguồn gốc thiên nhiên - Cấu tạo, đồng phân, cấu dạng	82

2. Danh pháp	85
3. Phương pháp điều chế alkan	86
4. Tính chất lý học	88
5. Tính chất hóa học	89
6. Chất điển hình	93
CHƯƠNG 8: Cycloalkan	
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Monocycloalkan	95
2. Hợp chất đa vòng	100
CHƯƠNG 9: Alken - Hydrocarbon etylenic	102
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Cấu tạo của alken	102
2. Đồng phân	102
3. Danh pháp	104
4. Phương pháp điều chế	105
5. Tính chất lý học	109
6. Tính chất hóa học	110
7. Chất điển hình	118
CHƯƠNG 10: Alkyn - Hydrocarbon acetylenic	120
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Cấu trúc điện tử	120
2. Danh pháp và đồng phân	121
3. Phương pháp điều chế	121
4. Tính chất lý học	123
5. Tính chất hóa học	123
6. Chất điển hình	127
CHƯƠNG 11: Aren - Hydrocarbon thơm	129
<i>PGS. TS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Benzen và nhân thơm	129
2. Danh pháp và đồng phân	132
3. Phương pháp điều chế	133
4. Tính chất lý học	134
5. Tính chất hóa học	135
CHƯƠNG 12: Hydrocarbon đa nhân thơm	150
<i>PGSTS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Cấu tạo và danh pháp	150
2. Biphenyl	151
3. Biphenylmetan và triphenylmetan	153
4. Naphtalen	154
5. Anthracen	155
6. Phenanthren	156

CHƯƠNG 13: Hệ thống liên hợp và alkadien	158
<i>PGS. TS. Đặng Văn Tịnh</i>	
1. Hệ thống allylic	158
2. Dien	161
3. Hệ thống liên hợp bậc cao	164
4. Phản ứng Diels –Alder	165
CHƯƠNG 14: Dẫn xuất halogen	168
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Danh pháp	168
2. Đồng phân	169
3. Phương pháp điều chế	169
4. Tính chất lý học	173
5. Tính chất hóa học	173
CHƯƠNG 15: Hợp chất cơ kim	181
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Cấu tạo	181
2. Danh pháp	181
3. Tính chất lý học	182
4. Phương pháp điều chế các hợp chất cơ kim	182
5. Các phản ứng của hợp chất cơ kim	184
CHƯƠNG 16: Alcol	189
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Monoalcol	189
2. Alcol chưa no	200
3. Alcol vòng	201
4. Polyalcol – alcohol đa chức	201
CHƯƠNG 17: Phenol	207
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Monophenol	207
2. Polyphenol	215
CHƯƠNG 18: Ether	219
<i>ThS. Trương Ngọc Tuyên</i>	
1. Ether mạch hở	219
2. Ether vòng	223
CHƯƠNG 19: Aldehyd , Ceton và Quinon	224
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Aldehyd và ceton	224
2. Aldehyd - ceton chưa no	245

3. Aldehyd - ceton đa chức	250
4. Quinon	253
CHƯƠNG 20: Acid carboxylic	257
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Cấu tạo	257
2. Danh pháp	258
3. Phương pháp điều chế	259
4. Tính chất lý học	261
5. Tính chất hóa học	262
6. Acid carboxylic chưa no	268
7. Acid đa chức – polyacid	270
CHƯƠNG 21: Các dẫn xuất của acid carboxylic	273
<i>ThS. Nguyễn Anh Tuấn</i>	
1. Ester	274
2. Anhydrid acid	279
3. Ceten	280
4. Halogenid acid - acyl halogenid	281
5. Amid	283
6. Nitril	285
CHƯƠNG 22: Amin	288
<i>TS. Phạm Khánh Phong Lan</i>	
1. Cấu tạo	288
2. Danh pháp	289
3. Điều chế	290
4. Tính chất lý học	292
5. Tính base của amin	292
6. Các phản ứng của amin	295
7. Amin chưa no có một liên kết đôi – Enamin	300
8. Amin đa chức - polyamin	301
CHƯƠNG 23: Các hợp chất khác chứa nitơ	303
<i>TS. Phạm Khánh Phong Lan</i>	
1. Hợp chất nitro	303
2. Isocyanat, carbamat và ure	306
3. Hợp chất diazo và muối diazoni	308
CHƯƠNG 24: Hợp chất có lưu huỳnh và phosphor	313
<i>ThS. Đỗ Thị Thúy</i>	
1. Hợp chất hữu cơ có lưu huỳnh	313
2. Hợp chất chứa phosphor	317
<i>Tài liệu tham khảo</i>	319

MỞ ĐẦU

Đối tượng của hóa học hữu cơ:

Hóa học hữu cơ là môn khoa học nghiên cứu thành phần và tính chất các hợp chất của carbon.

Trong thành phần hợp chất hữu cơ, ngoài carbon còn có nhiều nguyên tố khác như H, O, N, S, P, halogen... nhưng carbon được xem là nguyên tố cơ bản cấu tạo nên hợp chất hữu cơ.

Sơ lược lịch sử phát triển của Hóa học hữu cơ

Từ xa xưa người ta đã biết điều chế và sử dụng một số chất hữu cơ trong đời sống như giấm (acid acetic loãng), rượu (ethanol), một số chất màu hữu cơ. Thời kỳ giả kim thuật các nhà hóa học đã điều chế được một số chất hữu cơ như urê, ether etylic...

Cuối thế kỷ 18 đầu thế kỷ 19, các nhà hóa học đã chiết tách từ động, thực vật nhiều acid hữu cơ như acid oxalic, acid citric, acid lactic ... và một số base hữu cơ (alcaloid). Năm 1806 lần đầu tiên nhà hóa học người Thụy Điển Berzelius đã dùng danh từ “Hóa học hữu cơ” để chỉ ngành hóa học nghiên cứu các hợp chất có nguồn gốc động vật và thực vật. Thời điểm này có thể xem như cột mốc đánh dấu sự ra đời của môn hóa học hữu cơ.

Năm 1815 Berzelius đưa ra thuyết “Lực sống” cho rằng các hợp chất hữu cơ chỉ có thể được tạo ra trong cơ thể động vật và thực vật nhờ một “lực sống” chứ con người không thể điều chế được. Thuyết duy tâm này tồn tại trong nhiều năm nhưng dần dần bị đánh đổ bởi các công trình tổng hợp các chất hữu cơ từ các chất vô cơ.

Năm 1824, nhà hóa học người Đức Wohler đã tổng hợp được acid oxalic bằng cách thủy phân dixian là một chất vô cơ. Năm 1828 cũng chính ông, từ chất vô cơ amoni cyanat đã tổng hợp được urê. Tiếp theo Bertholet (Pháp) tổng hợp được chất béo năm 1854 và Bulerov (Nga) tổng hợp đường glucose từ formalin năm 1861.

Cho đến nay hàng triệu chất hữu cơ đã được tổng hợp trong phòng thí nghiệm và trên quy mô công nghiệp. Con người không chỉ bắt chước tổng hợp các chất giống thiên nhiên mà còn sáng tạo ra nhiều chất hữu cơ, nhiều vật liệu hữu cơ cực kỳ quan trọng và quý giá mà tự nhiên không có.

Tuy nhiên tên gọi hợp chất hữu cơ vẫn được duy trì, nhưng không phải chỉ với nghĩa là các chất có nguồn gốc động vật và thực vật mà mang nội dung mới: đó là các hợp chất của carbon.

Đặc điểm của các hợp chất hữu cơ và phản ứng hữu cơ

Mặc dù ra đời muộn hơn hóa học vô cơ nhưng các hợp chất hữu cơ rất phong phú về số lượng, chủng loại. Số lượng chất hữu cơ cho đến nay nhiều gấp vài chục lần các chất vô cơ đã biết. Nguyên nhân cơ bản là do carbon có khả năng tạo thành mạch dài vô tận theo nhiều kiểu khác nhau. Nói cách khác hiện tượng đồng phân (tức là các chất có cùng thành phần phân tử nhưng khác nhau về cấu tạo) là cực kỳ phổ biến và đặc trưng trong hóa học hữu cơ.

Cấu trúc phân tử của hợp chất hữu cơ có thể đơn giản nhưng cũng có thể rất phức tạp, việc xác định cấu trúc của chúng nhiều khi rất khó khăn, phải sử dụng nhiều phương pháp hóa học và vật lý học hiện đại.

Nếu như liên kết ion khá phổ biến trong hợp chất vô cơ thì liên kết chủ yếu giữa các nguyên tử trong phân tử hữu cơ lại là liên kết cộng hóa trị. Đặc điểm này ảnh hưởng nhiều đến tính chất lý hóa và đặc biệt là khả năng phản ứng của chúng.

Các phản ứng hữu cơ thường xảy ra với tốc độ chậm, không hoàn toàn và thường theo nhiều hướng khác nhau, vì vậy vai trò của nhiệt động học, động học và xúc tác trong hóa học hữu cơ rất quan trọng.

Vai trò của hóa học hữu cơ

Các chất hữu cơ có vai trò rất quan trọng trong đời sống của con người. Không những hầu hết thực phẩm chúng ta ăn (glucid, protid, lipid), vật dụng hàng ngày (cellulose, sợi tổng hợp, cao su, chất dẻo . . .) là các chất hữu cơ mà nhiều chất hữu cơ còn là cơ sở của sự sống (protid, acid nucleic..). Nhiên liệu cho động cơ đốt trong, cho nhà máy như xăng, dầu là hỗn hợp hydrocarbon mạch dài ngắn khác nhau. Các vật liệu hữu cơ nhẹ, không han gỉ, tiện sử dụng, nhiều màu sắc đa dạng đang ngày một thay thế cho các kim loại, hợp kim trong nhiều lĩnh vực, kể cả những lĩnh vực tưởng như không thể thay thế được như bán dẫn, siêu dẫn. . .

Do tất cả những đặc điểm trên, hóa học hữu cơ được tách ra như một ngành khoa học riêng đòi hỏi những phương pháp nghiên cứu và thiết bị ngày càng hiện đại hơn, đòi hỏi nỗ lực không ngừng của các nhà hóa học để không những bắt chước thiên nhiên tổng hợp nên các chất phức tạp phục vụ cho nhiều lĩnh vực của cuộc sống mà còn vượt xa hơn cả thiên nhiên. Từ cơ sở hóa học hữu cơ, đã có rất nhiều ngành nghiên cứu ứng dụng ra đời: hóa công nghiệp, hóa dầu, công nghiệp dệt, hóa thực phẩm, dược phẩm và hóa mỹ phẩm.

Chương 1

CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ CỦA NGUYÊN TỬ CARBON VÀ SỰ TẠO THÀNH CÁC LIÊN KẾT TRONG HỢP CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU

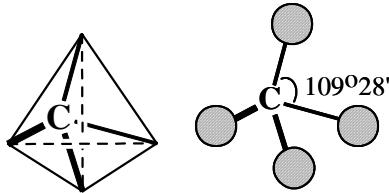
- Trình bày được cấu tạo điện tử carbon ở các trạng thái lai hóa sp^3 , sp^2 và sp .
- Giải thích được cách hình thành các loại liên kết:
 - Cộng hóa trị
 - Liên kết phối trí
 - Liên kết hydro

NỘI DUNG

1. CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ (ELECTRON) CỦA NGUYÊN TỬ CARBON

1.1. Thuyết carbon tứ diện (Vant Hoff- Le Bel 1874)

Nguyên tử carbon có 4 hóa trị. Bốn hóa trị của carbon hướng ra bốn đỉnh của một tứ diện. Tâm của tứ diện là nguyên tử carbon.

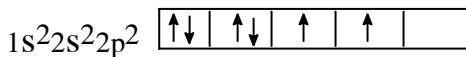


Các góc hóa trị ở tâm đều bằng nhau và bằng $109^\circ 28'$. Khi nguyên tử carbon liên kết với 4 nguyên tử hoặc 4 nhóm thế đồng nhất ta được một tứ diện đều.

1.2. Cấu trúc điện tử của nguyên tử carbon

1.2.1. Carbon ở trạng thái cơ bản

Carbon có cấu hình điện tử $C \ 1S^2 2S^2 2p_x^1 2p_y^1 \equiv 1S^2 2S^2 2p^2$

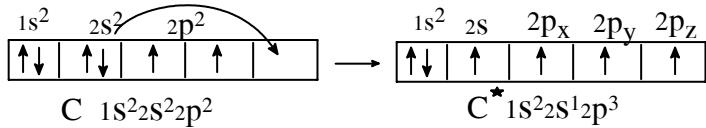


2 điện tử đơn độc là p_x và p_y . Còn có một orbital $2p_z$ trống không có điện tử

1.2.2. Carbon ở trạng thái kích thích C^*

$1S^2 2S^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \equiv 1S^2 2S^1 2p^3$

Carbon hấp thu năng lượng 60-70 kcal/mol, một điện tử $2s^2$ chuyển lên trạng thái $2p$ (orbital $2p_z$).



Carbon có cấu hình điện tử $1s^2 2s^1 2p^3$ là carbon kích thích ($1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$).

Kết quả là carbon có 4 điện tử đơn độc tạo liên kết. Carbon luôn có hóa trị 4. Bốn điện tử của carbon kích thích có năng lượng khác nhau do đó các liên kết của carbon phải khác nhau. Thực tế phân tử metan có 4 liên kết C – H hoàn toàn giống nhau.

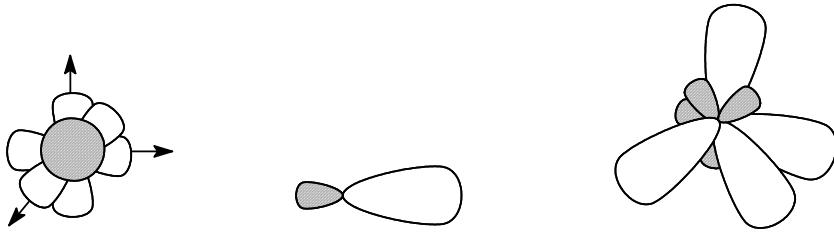
1.2.3. Carbon ở trạng thái lai hóa

Khi tạo thành các liên kết, orbital $2s$ và một số orbital $2p$ có thể tổ hợp lại tạo thành những orbital có dạng khác các orbital ban đầu và có khả năng xen phủ cao hơn do đó liên kết được hình thành cũng bền hơn. Sự tổ hợp đó được gọi là sự lai hóa.

- **Lai hóa sp^3**

Kiểu lai hóa thứ nhất gọi là lai hóa sp^3 (còn gọi là lai hóa tứ diện).

Một orbital $2s$ và 3 orbital p tổ hợp với nhau tạo thành 4 orbital lai hóa sp^3 .

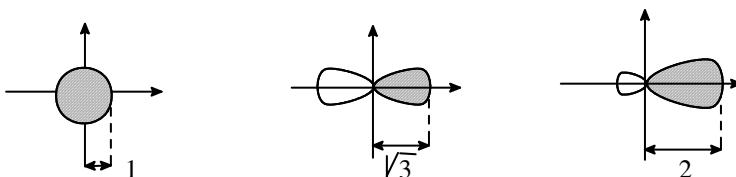


Sự tổ hợp $2s$ và $2p$

Orbital lai hóa sp

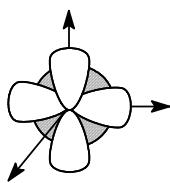
Carbon lai hóa sp^3

Các kết quả tính toán cho thấy rằng nếu xem khả năng xen phủ của orbital s là 1 thì của orbital p là $\sqrt{3}$ và của orbital sp^3 là 2.

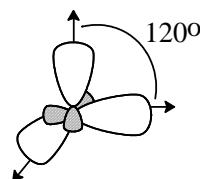


- **Lai hóa sp^2 .**

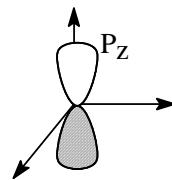
Sự tổ hợp orbital $2s$ với 2 orbital $2p$ ($2p_x, 2p_y$) tạo thành 3 orbital lai hóa sp^2 hay còn gọi là lai hóa tam giác. Trục đối xứng của 3 orbital sp^2 nằm trong một mặt phẳng và tạo nên những góc 120° . Khả năng xen phủ tương đối của orbital sp^2 là 1,99.



Sự tổ hợp 2s và 2p



Carbon lai hóa $2sp^2$



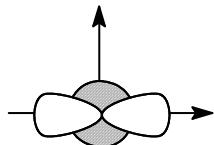
Orbital $2p_z$ không lai hóa

Như vậy trên carbon lai hóa sp^2 còn có một điện tử trên orbital $2p_z$ không lai hóa. Orbital này có dạng hình khối số 8 nổi.

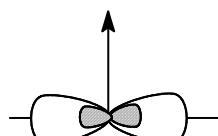
- *Lai hóa sp*

Tổ hợp một orbital s và một orbital $2p_x$ tạo thành 2 orbital lai hóa sp với khả năng xen phủ tương đối 1, 93 và góc tạo bởi trực đối xứng của 2 orbital là 180° hay còn gọi là lai hóa đường thẳng.

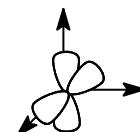
Trên carbon lai hóa sp còn có 2 điện tử p không tham gia lai hóa $2p_y$ và $2p_z$



Sự tổ hợp 2s và 2p



Orbital lai hóa sp



2 Orbital $2p_y$ và $2p_z$

Sự lai hóa giữa orbital s và p cũng xảy ra trong các nguyên tử oxy, nitơ ...

2. SỰ TẠO THÀNH CÁC LIÊN KẾT

2.1. Sự tạo thành liên kết cộng hóa trị - Liên kết σ và liên kết π

Liên kết được tạo thành do sự xen phủ cực đại của các orbital nguyên tử thành orbital phân tử. Khi vùng xen phủ của các orbital nguyên tử càng lớn thì liên kết (orbital phân tử) được tạo thành càng bền và năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết càng lớn. Khuynh hướng của sự xen phủ là tiến tới cực đại, đó là nội dung của nguyên lý xen phủ cực đại.

Các orbital nguyên tử tương tác có hiệu quả với nhau thành orbital phân tử chúng phải thỏa mãn 3 điều kiện:

- Năng lượng của chúng gần nhau.
- Sự xen phủ ở mức độ lớn.
- Chúng phải có cùng một kiểu đối xứng đối với trực nối hai hạt nhân nguyên tử.

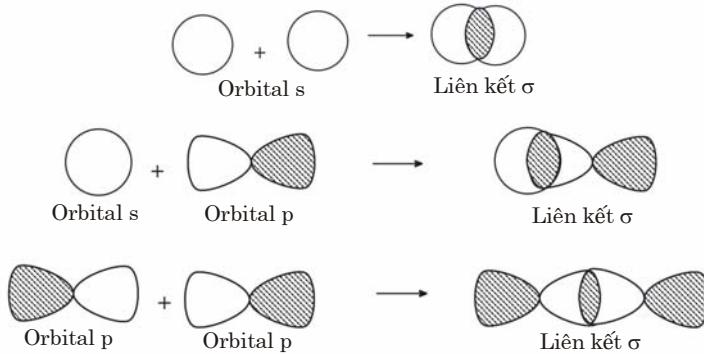
Như vậy 2 orbital s, hoặc 1 orbital s và 1 orbital p nào có trực đối xứng trùng với trực nối 2 hạt nhân có thể tham gia xen phủ nhau thành orbital phân tử.

Tùy theo đặc điểm đối xứng của các orbital nguyên tử, sự xen phủ của chúng có thể theo trục hay ở bên trục nối giữa 2 nguyên tử.

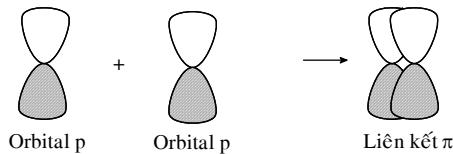
Sự xen phủ theo trục orbital tạo liên kết σ .

Sự xen phủ bên xảy ra sẽ tạo thành liên kết π .

- Xen phủ trục - Tạo liên kết σ



- Xen phủ bên - Tạo liên kết π



2.2. Liên kết σ và liên kết π trong các hợp chất hữu cơ

2.2.1. Trong các hợp chất hữu cơ liên kết σ tạo thành do sự xen phủ

- Orbital s của nguyên tử hydro với các orbital lai hóa của carbon sp_3 , sp_2 , sp.
- Orbital lai hóa của carbon xen phủ với nhau.
- Orbital lai hóa s và p của nguyên tử oxy hoặc của nitơ với orbital s của hydro hoặc với các orbital lai hóa của carbon sp^3 , sp^2 , sp trong các hợp chất có liên kết O-H hoặc C-O và trong các hợp chất có liên kết N-H hoặc C-N.

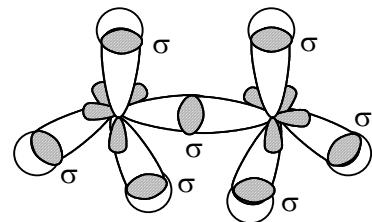
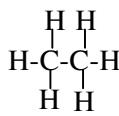
2.2.2. Liên kết π được tạo thành do sự xen phủ

- Orbital P_y hoặc P_z của các nguyên tử carbon xen phủ với nhau từng đôi một để tạo thành liên kết π trong $C=C$ hoặc trong $C \equiv C$.
- Orbital p của nguyên tử oxy, nitơ xen phủ với orbital p của nguyên tử carbon tạo thành liên kết π trong $C=O$ hoặc trong $C=N$, $C \equiv N$.

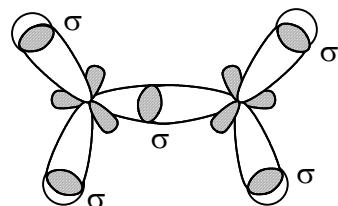
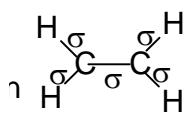
Ví dụ:

- Sự tạo thành liên kết σ trong các hợp chất etan, ethylen, acetylen, alcol ethylic có thể được minh họa như sau:

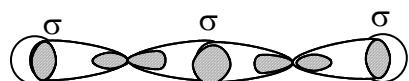
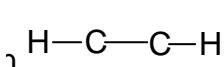
Các liên kết trong phân tử etan



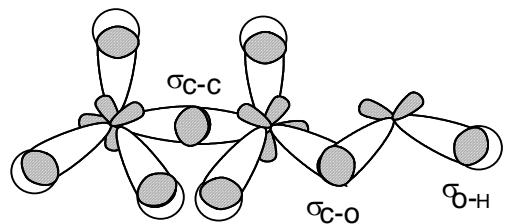
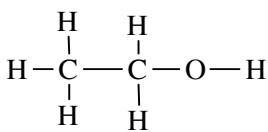
Các liên kết trong phân tử ethylen



Các liên kết trong phân tử acetylen



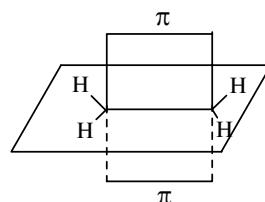
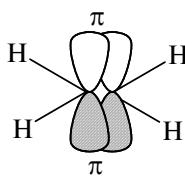
Các liên kết trong phân tử alcol ethylic



- Sự tạo thành liên kết π trong phân tử ethylen, acetylen có thể minh họa như sau:

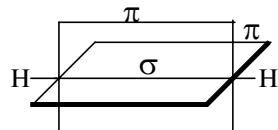
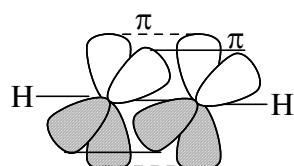
Liên kết π trong ethylen được tạo thành do sự xen phủ cực đại về 2 phía của các orbital P_z không lai hóa. Liên kết π (orbital phân tử π) nằm trong mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử C và H.

Liên kết π trong ethylen

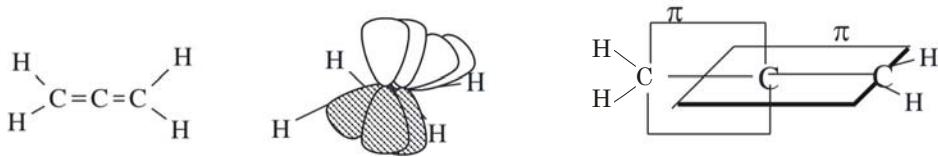


Hai liên kết π trong acetylen được tạo thành do sự xen phủ cực đại về 2 phía của các orbital p_y và p_z tương ứng. Các orbital liên kết π nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau.

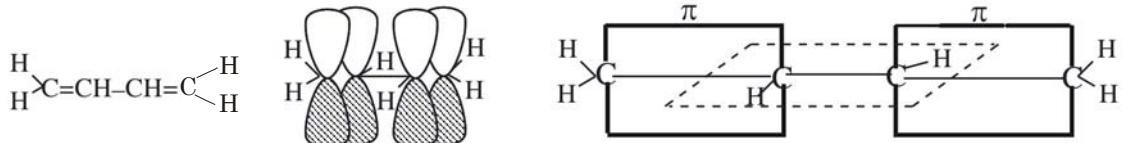
Liên kết π
Các liên kết π
trong phân tử acetylen



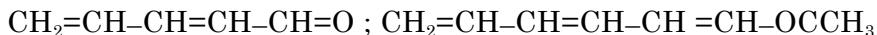
- Sự tạo thành liên kết π trong hệ thống alen $C=C=C$.



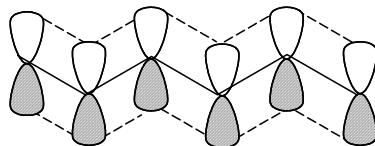
- Sự tạo thành liên kết π trong hệ thống liên hợp $C=C-C=C$.



Hệ thống liên hợp thông thường và đơn giản là những hệ mà hai liên kết π và một liên kết σ (hoặc một cặp điện tử chưa sử dụng) phân bố ở cạnh nhau (luân phiên, tiếp cách).



Trong hệ thống liên hợp sự xen phủ bên của các orbital p đã tạo thành một orbital phân tử bao trùm lên toàn bộ phân tử.



Sự tạo thành các liên kết σ và π trong hệ thống liên hợp đã làm cho độ dài liên kết σ ngắn đi và độ dài của liên kết π dài ra.

Hệ thống liên hợp thường có trong các chất thuộc loại hydrocarbon thơm, dị vòng thơm. Các liên kết π trong hệ thống liên hợp luôn nằm trong cùng một mặt phẳng.

2.3. Tính chất của các liên kết σ và π

2.3.1. Sự phân cực của liên kết

- Khi phân tử có dạng A – A đồng nhất thì phân tử không có sự phân cực. Nghĩa là cặp điện tử liên kết hay là orbital phân tử liên kết được phân bố đều giữa 2 nguyên tử và momen lưỡng cực (μ) bằng không.

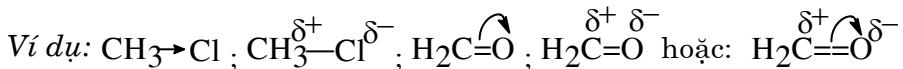
Ví dụ: H-H ; Cl-Cl ; O=O ; CH₃-CH₃ ; Cl₃C-CCl₃ ; CH₂=CH₂ ; HC≡CH .

- Khi hai nguyên tử liên kết với nhau không đồng nhất (phân tử có dạng A – B) như H – Cl, CH₃ – Cl ... cặp điện tử liên kết sẽ lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn. Do đó trọng tâm điện dương và âm không trùng nhau và liên kết sẽ có momen lưỡng cực khác không ($\mu \neq 0$). Đó là liên kết cộng hóa trị phân cực.

Sự phân cực không những xảy ra ở các liên kết σ mà còn xảy ra ở các liên kết π (phân tử có dạng A = B hoặc A ≡ B).

Trong các phân tử $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ và $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, v.v .. có sự phân cực của liên kết π .

Để chỉ sự phân cực của liên kết σ người ta dùng mũi tên thẳng (\rightarrow) và sự phân cực của liên kết π người ta dùng mũi tên cong (\curvearrowright). Chiều chuyển dịch của mũi tên là chiều chuyển dịch điện tử. Hoặc dùng ký hiệu δ^+ , δ^- nhằm biểu thị các phần điện tích nhỏ ở những nguyên tử tham gia liên kết .



2.3.2. Độ tan

Các hợp chất hữu cơ có liên kết cộng hóa trị (là những liên kết có độ phân cực không lớn) rất ít hoặc không tan trong nước, trái lại tan nhiều trong các dung môi hữu cơ. Dung dịch các chất hữu cơ thường là không dẫn điện.

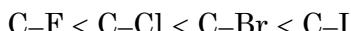
Các chất có liên kết ion dễ tan trong nước và không hoặc ít tan trong dung môi hữu cơ, dung dịch của chúng dẫn điện.

2.3.3. Độ dài liên kết

Khoảng cách giữa 2 hạt nhân nguyên tử liên kết thường gọi theo quy ước là độ dài liên kết. Độ dài liên kết được đo bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: phương pháp nhiễu xạ tia X, nôtron, electron, phương pháp phổ hồng ngoại.

Người ta nhận thấy rằng:

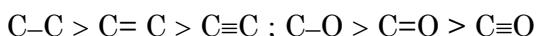
- **Độ dài** liên kết cộng hóa trị giữa carbon và một nguyên tử khác trong cùng một phân nhóm của hệ thống tuần hoàn *tăng* theo số thứ tự của nguyên tử .



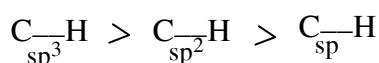
- **Độ dài** của liên kết cộng hóa trị giữa carbon và một nguyên tử khác trong cùng một chu kỳ *giảm* khi số thứ tự tăng.



- **Độ dài** của liên kết cộng hóa trị giữa 2 nguyên tử càng *giảm* nếu số orbital π liên kết càng lớn.



- **Độ dài** liên kết σ giữa carbon với một nguyên tử khác phụ thuộc *trạng thái lai hóa* của carbon. Tỉ lệ orbital s trong orbital lai hóa càng cao thì độ dài liên kết càng ngắn.



2.3.4. Năng lượng liên kết

Năng lượng của liên kết A –B là số năng lượng thoát ra khi hình thành liên kết đó từ 2 nguyên tử hay 2 gốc A và B. Đó cũng chính là năng lượng cần thiết để làm đứt liên kết A –B thành 2 nguyên tử hay 2 gốc A và B.

Bảng 1.1: Năng lượng liên kết (kcal/mol)

Liên kết	Năng lượng liên kết	Liên kết	Năng lượng liên kết
H-H	104,2	C-H	98,8
F-F	36,4	C-F	105,4
Cl-Cl	58,0	C-Cl	78,5
Br-Br	46,1	C-Br	65,9
I-I	36,1	C-I	57,4
N-N	38,4	C-O	84,0
N=N	100,0	C=O	171,0
N≡N	226,0	C ⁺ -O ⁻	255,8
P-P	51,3	C-N	69,7
C-C	83,1	C=N	147,0
C=C	147,2	C≡N	213,0
C≡C	194,0	H-F	134,6
Si-Si	42,2	H-Cl	103,2
O-H	110,6	H-Br	87,5
N-H	93,6	H-I	71,5

Năng lượng liên kết là giá trị trung bình gần đúng.

Khi dùng khái niệm “năng lượng liên kết” có nghĩa là tất cả các liên kết C–H trong phân tử alkan đều giống nhau (thực tế năng lượng đó phụ thuộc vào cấu tạo phân tử). Qua bảng 1-1 có thể thấy rằng các liên kết bội (đôi = ; ba ≡) không có tính chất bội về năng lượng. Năng lượng liên kết C =C và C ≡C không lớn gấp đôi và gấp 3 lần liên kết C –C. Trái lại năng lượng của các liên kết N =N và N ≡N lại gấp 3 và gấp 6 lần năng lượng liên kết N –N.

Trong các phân tử có hệ thống liên hợp thì giá trị *sinh nhiệt* của nó thấp hơn tổng giá trị năng lượng liên kết của các liên kết có trong phân tử có hệ thống không liên hợp.

Độ chênh lệch đó gọi là năng lượng liên hợp hoặc năng lượng cộng hưởng của hệ thống liên hợp.

Cần phân biệt năng lượng liên kết và năng lượng phân ly.

Năng lượng phân ly là những đại lượng đặc trưng cho các liên kết trong phân tử. Năng lượng cần để làm đứt liên kết C–H thứ nhất không phải bằng 1/4 năng lượng chung để phân cắt phân tử metan thành carbon và hydro, cũng không hoàn toàn bằng năng lượng của mỗi liên kết C–H trong các phân tử etan và benzen. Mỗi liên kết trong phân tử có mức năng lượng phân ly khác nhau (bảng 1-2).

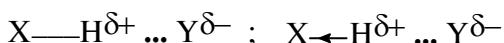
Bảng 1.2: Năng lượng phân ly liên kết R-X (kcal/mol)

R	X					
	H	Br	I	OH	CH ₃	R
CH ₃	102	67	51	86,5	83	83
CH ₃ CH ₂	98	65	52	87,	82	82
(CH ₃) ₂ CH	89	65	47	84,5	74	82
(CH ₃) ₃ C	85	61	45	85,	74	60
C ₆ H ₅	104	71	57	85,	91	103
C ₆ H ₅ CH ₂	77,5	48	39	85,	63	47
HO-OH -----	52	(CH ₃) ₂ C — N = N — C(CH ₃) ₂ 31				
		CN	CN			
C ₆ H ₅ COO-OCC ₆ H ₅ -----	30	(C ₆ H ₅) ₃ C — N = N — C(C ₆ H ₅) ₃ 27				

2.4. Sự tạo thành liên kết yếu hơn liên kết cộng hóa trị

2.4.1. Liên kết hydro

Liên kết hydro có bản chất tĩnh điện. Năng lượng liên kết nhỏ (~ 5kcal/mol).



Điều kiện hình thành liên kết hydro:

- X có độ âm điện lớn hơn hydro sao cho X —H phân cực.
- Y có cặp điện tử tự do \bar{e} . Kích thước của X và Y đều không lớn.

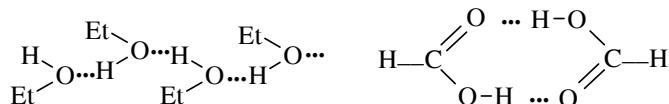
X và Y thường là những nguyên tử phổ biến như F, O, N. Trường hợp Y là Cl, S, liên kết π thì liên kết hydro tạo thành sẽ rất yếu.

Có hai loại liên kết hydro:

- *Liên kết hydro liên phân tử*

Liên kết hydro được tạo thành giữa các phân tử với nhau.

Khi pha loãng hợp chất có liên kết hydro liên phân tử trong dung môi trơ (không phân cực), liên kết hydro bị cắt đứt dần.

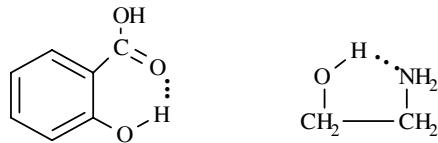


- *Liên kết hydro nội phân tử*

Liên kết hydro được tạo thành trong cùng một phân tử.

Khi pha loãng hợp chất có liên kết hydro nội phân tử, liên kết hydro vẫn được bảo toàn. Để hình thành liên kết hydro nội phân tử ngoài các điều kiện ở

trên, XH và Y phải ở gần nhau sao cho khi tạo liên kết hydro sẽ hình thành những vòng 5 hoặc 6 cạnh. Các hợp chất vòng có nhóm chức ở vị trí 1, 2 thường dễ hình thành liên kết hydro nội phân tử.



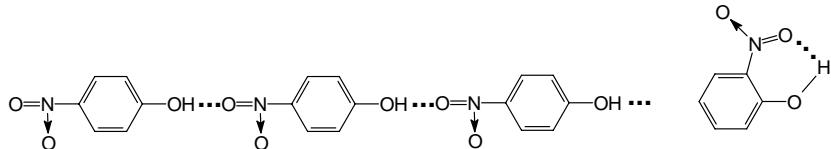
2.4.2. Ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất lý - hóa học và sinh học

Sự tạo thành liên kết hydro ảnh hưởng đến tính chất của hợp chất hữu cơ.

- *Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi*

Liên kết hydro liên phân tử làm tăng nhiệt độ nóng chảy $t^{\circ}\text{C}$ và tăng nhiệt độ sôi $t^{\circ}\text{s}$ nhưng liên kết hydro nội phân tử không có ảnh hưởng này.

Ví dụ. Hợp chất nitrophenol có 3 đồng phân thì đồng phân p-nitrophenol có liên kết hydro liên phân tử có $t^{\circ}\text{c}$ là 144°C và $t^{\circ}\text{c}$ là 241°C . Đồng phân o-nitrophenol (có liên kết hydro nội phân tử) có $t^{\circ}\text{c}$ là 44°C và $t^{\circ}\text{s}$ là 114°C .



Liên kết hydro giữa các phân tử p-nitrophenol

Liên kết hydro nội phân tử o-nitrophenol

- *Độ tan*

Các chất có khả năng tạo liên kết hydro với nước thì rất dễ tan vào nước.

Liên kết hydro liên phân tử giữa chất tan và dung môi làm tăng độ tan trong dung môi phân cực. Liên kết hydro nội phân tử làm tăng độ tan trong dung môi không phân cực.

Ví dụ:

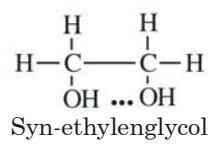
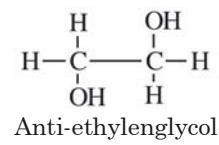
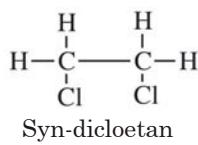
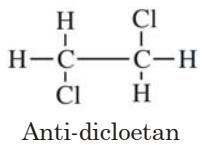
Alcol methanol, ethanol rất dễ tan trong nước.

p-nitrophenol tan được trong nước, còn o-nitrophenol không tan trong nước. Vì vậy có thể phân riêng o-nitrophenol ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước.

- *Độ bền của phân tử*

Sự tạo thành liên kết hydro nội phân tử, đặc biệt khi liên kết đó có khả năng tạo vòng, làm cho đồng phân đó trở nên bền vững hơn.

Ví dụ: Khi 1,2-dicloethan dạng *anti* bền vững hơn dạng *syn* thì ở ethylenglycol dạng *syn* lại bền hơn dạng *anti*. Vì *syn*-ethylenglycol có khả năng tạo liên kết hydro nội phân tử.



* Thuật ngữ *anti* và *syn* sẽ được trình bày ở chương đồng phân.

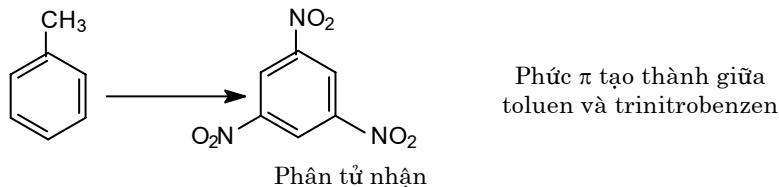
• Ánh hưởng đến một số tính chất khác

Liên kết hydro làm thay đổi các vạch đặc trưng trong quang phổ hồng ngoại (IR), tử ngoại (UV), cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), momen lưỡng cực, độ dài liên kết.

Liên kết hydro cũng có tác dụng làm thay đổi sự tương tác của các chất trong quá trình chuyển hóa sinh học trong cơ thể động vật và thực vật.

2.4.3. Liên kết trong phức chuyển điện tích

Phức chuyển điện tạo thành do sự *chuyển dịch một phần mật độ điện tử* từ phân tử *cho* điện tử sang phân tử hay ion *nhận* điện tử. Phức chuyển điện tích do sự *chuyển dịch mật độ điện tử* π gọi là phức π .



Liên kết trong phức chuyển điện tích là liên kết yếu. Khoảng cách giữa 2 hợp phần vào khoảng 3 - 3,5 Å lớn hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị. Phức chuyển điện tích có sự thay đổi về độ phân cực và màu sắc của các chất ban đầu.

BÀI TẬP

1. Vẽ mô hình orbital nguyên tử ở trạng thái xen phủ cho các hợp chất sau:

- a- Propan, propylen, methylacetylen, ceten ($\text{HC}_2=\text{C=O}$).
- b- Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan.
- c- 1,3-Butadien

2. Hãy trình bày một số định nghĩa:

- a- Thế nào là liên kết cộng hóa trị, liên kết hydro ?
- b- Thế nào là năng lượng liên kết và năng lượng phân ly, năng lượng cộng hưởng ?
- 3. Trong hỗn hợp phenol - methanol có bao nhiêu "dạng" liên kết hydro.
Dạng nào bền nhất ? Dạng nào kém bền nhất ? Tại sao ?
- 4. Alcol và ether, chất nào dễ tan trong nước hơn. Giải thích ?

Chương 2

CÁC HIỆU ỨNG ĐIỆN TỬ TRONG HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU

1. *Nêu được các loại hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp, hiệu ứng siêu liên hợp và tính chất của chúng.*
2. *Biết được một số ứng dụng của các hiệu ứng trên.*

NỘI DUNG

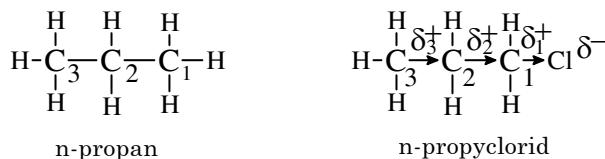
Mật độ điện tử trong liên kết cộng hóa trị thường được phân bố không đồng đều giữa 2 nguyên tử của liên kết, khi ấy phân tử chất hữu cơ bị phân cực. Sự phân cực đó có thể xảy ra ngay ở trạng thái *tĩnh* hoặc cũng có thể chỉ xuất hiện nhất thời ở trạng thái *động* (khi phân tử bị tác động bởi các yếu tố của môi trường). Bản chất của sự phân cực khác nhau còn tuỳ thuộc vào cấu tạo phân tử (phân tử có hệ thống liên kết như thế nào). Như vậy cấu tạo phân tử có ảnh hưởng đến sự phân bố mật độ điện tử. Ảnh hưởng đó gọi là hiệu ứng điện tử trong phân tử.

Có các loại hiệu ứng:

- Hiệu ứng cảm ứng I
- Hiệu ứng liên hợp C, M
- Hiệu ứng siêu liên hợp H

1. HIỆU ỨNG CẢM ỨNG (Inductive effect): Ký hiệu là I

Khảo sát phân tử n -propan C_3H_8 và phân tử n-propylclorid C_3H_7Cl



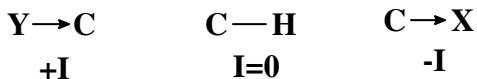
Trong phân tử n -propylclorid, liên kết $C_1 - Cl$ bị phân cực về phía nguyên tử clor vì nguyên tử clor có độ âm điện lớn hơn. Nguyên tử clor mang một phần điện tích âm δ^- và nguyên tử carbon mang một phần điện tích dương δ^+ . Vì C_1 mang điện tích dương nên cặp điện tử liên kết của liên kết $C_2 - C_1$ bị dịch chuyển về phía carbon C_1 . Kết quả là liên kết $C_2 - C_1$ cũng bị phân cực theo. Nguyên tử C_2 mang một phần điện tích dương. Đến lượt liên kết $C_3 - C_2$ cũng chịu ảnh hưởng như vậy và kết quả nguyên tử carbon C_3 mang một phần điện tích dương. Nhưng $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$. Các liên kết cũng chịu ảnh hưởng như thế và kết quả có sự phân cực

của liên kết C \leftarrow H. Hydro trở nên linh động hơn. Hiện tượng này không chỉ xảy ra với phân tử propan. Như vậy ảnh hưởng sự phân cực của liên kết C -Cl làm cho các liên kết khác bị phân cực theo và toàn phân tử bị phân cực.

Nguyên tử clor là nguyên tử gây ảnh hưởng **cảm ứng**.

Sự phân cực hay sự chuyển dịch mật độ điện tử trong các liên kết σ gọi là hiệu ứng cảm ứng. Hiệu ứng cảm ứng ký hiệu là I hoặc I_σ (chữ đầu của inductive)

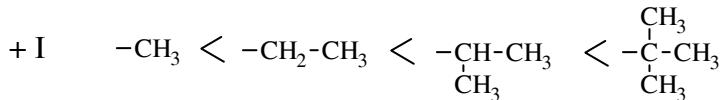
Để phân loại các nhóm nguyên tử theo hiệu ứng cảm ứng người ta quy ước rằng nguyên tử hydro liên kết với carbon trong C — H có hiệu ứng I = 0. Những nguyên tử hay nhóm nguyên tử X có khả năng hút điện tử (C \rightarrow X) mạnh hơn hydro được coi là có hiệu ứng +I (hiệu ứng cảm ứng âm). Những nguyên tử hay nhóm nguyên tử Y có khả năng đẩy điện tử (Y \rightarrow C) mạnh hơn hydro được coi là những nhóm có hiệu ứng +I (hiệu ứng cảm ứng dương)



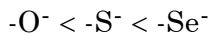
1.1. Hiệu ứng cảm ứng + I

Thường thấy ở các nhóm alkyl (R-) và các nhóm mang điện tích âm.

Trong dãy các nhóm alkyl, hiệu ứng cảm ứng +I tăng theo độ phân nhánh hay là bậc của nhóm .



Trong dãy các nhóm mang điện tích âm, nhóm có độ âm điện nhỏ hơn là nhóm có hiệu ứng + I lớn hơn .

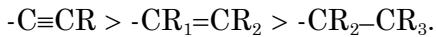


1.2. Hiệu ứng cảm ứng - I

Là hiệu ứng rất phổ biến ở các nhóm không no, các nhóm mang điện tích dương và các nhóm ứng với những nguyên tố có độ âm điện lớn (như các halogen, oxy, nitơ).

Sự biến thiên mức độ mạnh yếu của hiệu ứng - I trong các nhóm nguyên tử tuân theo một số quy luật:

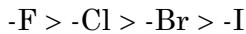
- Nguyên tử carbon lai hóa sp có -I lớn hơn nguyên tử carbon lai hóa sp² và sp³



- Nhóm mang điện tích dương có hiệu ứng -I lớn hơn nhóm có cùng cấu tạo nhưng không mang điện tích.



- Các nguyên tử của những nguyên tố trong cùng một chu kỳ nhỏ hay trong cùng một phân nhóm chính của hệ thống tuần hoàn, hiệu ứng -I càng lớn khi nguyên tố tương ứng càng ở bên phải (trong cùng chu kỳ) hoặc càng ở phía trên trong cùng phân nhóm).



Độ âm điện càng tăng thì hiệu ứng cảm ứng -I càng lớn

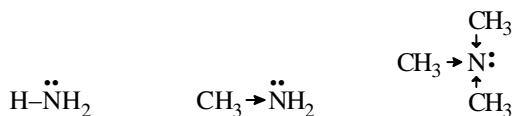
Biểu hiện cụ thể của hiệu ứng cảm ứng là ảnh hưởng của các nhóm thế khác nhau đến lực acid và lực base của các acid carboxylic no và của các amin.

Trên bảng 2-1, người ta nhận thấy rằng nếu thay thế hydro của acid formic bằng các gốc alkyl có + I tăng thì khả năng phân ly của acid giảm. Còn lần lượt thay thế các hydro của amoniac bằng các gốc alkyl có +I tăng thì tính base tăng lên.

Hiệu ứng + I tăng làm cho liên kết O — H kém phân ly.



Khi thay thế hydro của amoniac bằng các nhóm có hiệu ứng + I, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ tăng lên do đó tính base của amin tăng.

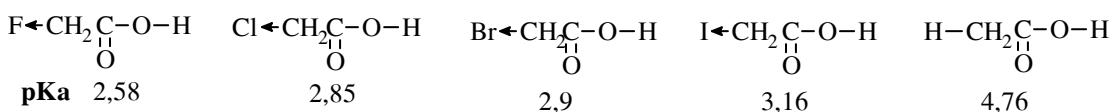


Bảng 2.1. Ảnh hưởng hiệu ứng cảm ứng đến tính acid base

Lực acid giảm khi +I tăng		Lực base tăng khi +I tăng	
Acid hữu cơ	pKa ($\text{H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}$)	Base hữu cơ	pKa ($\text{H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}$)
HCOOH	3,75	NH ₃	9,10
CH ₃ COOH	4,76	CH ₃ NH ₂	10,62
CH ₃ CH ₂ COOH	4,87	CH ₃ CH ₂ NH ₂	10,63
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4,82	(CH ₃) ₂ NH	10,77
(CH ₃) ₂ CHCOOH	4,86	(CH ₃) ₃ N	9,8*

Chú ý: *Sở dĩ tính base của trimethylamin không tăng là do hiệu ứng không gian.

Hiệu ứng - I tăng, lực acid tăng. Khi thay thế hydro của CH₃ trong acid acetic bằng các halogen có độ âm điện khác nhau thì tính acid thay đổi. Nguyên tử halogen có hiệu ứng -I hút điện tử ảnh hưởng đến sự phân ly của nhóm O — H.



Đặc điểm quan trọng của hiệu ứng cảm ứng là hiệu ứng cảm ứng lan truyền trên mạch liên kết σ và yếu dần khi chiều dài của mạch carbon tăng lên.

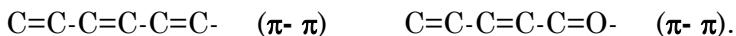
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HClCOOH}$	$\text{CH}_3\overset{\beta}{\text{C}}\text{HClCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_2\overset{\gamma}{\text{C}}\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{COOF}$
pKa	4,82	2,86	4,05

2. HIỆU ỨNG LIÊN HỢP (CỘNG HƯỚNG)

2.1. Hệ thống liên hợp

Hệ thống liên hợp là một hệ thống:

- Các liên kết bội (đôi, ba) luân phiên với liên kết đơn.



- Hệ thống chứa nguyên tử còn cặp điện tử p tự do không liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon có liên kết bội.

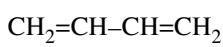


Phân tử chứa hệ thống liên hợp là phân tử liên hợp.

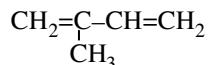
2.1.1. Phân loại hệ thống liên hợp như sau:

• Hệ thống liên hợp π-π

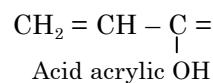
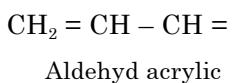
- Hệ thống liên hợp không vòng



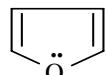
1,3-Butadien



2-methyl-1,3-butadien (izopren)



- Hệ thống vòng



• Hệ thống liên hợp p-π

- Hệ thống liên kết liên hợp do tương tác giữa điện tử p tự do với liên kết π.



Vinylchlorid



Methylvinyl ether



Phenol



Anilin

2.1.2. Đặc điểm của hệ thống liên hợp

Trong phân tử không chỉ có liên kết đôi hoặc liên kết đơn riêng:

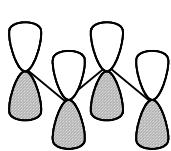


Không liên hợp

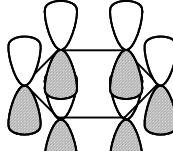
Liên hợp

Không liên hợp

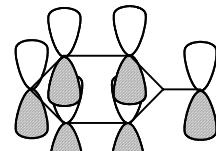
Các nguyên tử tạo hệ liên hợp luôn nằm trong một mặt phẳng và trục của các orbital p song song với nhau và thẳng góc với mặt phẳng chứa các liên kết σ.



Butadien

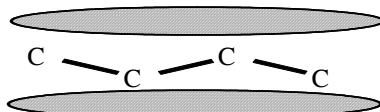


Benzen



phenol

Phân tử liên hợp bao giờ cũng có năng lượng thấp hơn năng lượng của những phân tử không liên hợp tương ứng. Vì mật độ điện tử gần như giải tỏa đồng đều trên các nguyên tử tạo hệ thống liên hợp và tạo thành một orbital π phân tử giải tỏa trên toàn bộ phân tử.



Orbital phân tử trong hệ thống liên hợp rất dễ biến dạng và dễ phân cực khi cấu tạo của phân tử liên hợp có một nguyên tử chênh lệch về độ âm điện.

Như vậy trong hệ liên hợp có sự tương tác giữa các orbital p với nhau. Sự tương tác đó gọi là hiệu ứng liên hợp.

2.2. Hiệu ứng liên hợp C (M)

Hiệu ứng liên hợp là hiệu ứng sinh ra do sự phân cực của liên kết π được lan truyền trong hệ thống liên hợp

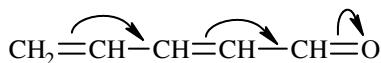
Hiệu ứng liên hợp được ký hiệu là **C** (Conjugate effect) hoặc **M** (Mesomeric effect)

2.2.1. Phân loại hiệu ứng liên hợp

Căn cứ vào sự dịch chuyển điện tử của các điện tử π. Có hai loại hiệu ứng liên hợp: Hiệu ứng liên hợp + C và Hiệu ứng liên hợp - C

- **Hiệu ứng liên hợp - C**

Nếu thay thế nguyên tử hydro trong nhóm CH_2 của butadien bằng nhóm $\text{CH}=\text{O}$, nhóm này tham gia liên hợp với orbital phân tử π của butadien. Nhờ có đặc tính phân cực của nhóm $\text{CH}=\text{O}$ nên toàn bộ orbital π mới hình thành của phân tử bị dịch chuyển một phần về phía nguyên tử oxy.

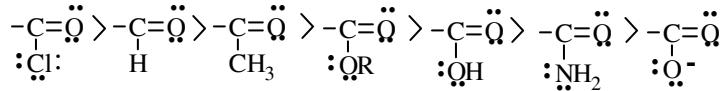


Nhóm $\text{CH}=\text{O}$ có hiệu ứng liên hợp theo cơ chế hút điện tử nên được gọi là nhóm có hiệu ứng - C.

Các nhóm có hiệu ứng -C là những nhóm không no có công thức chung $C=Y$, $C\equiv Z$ và một số nhóm khác không chứa carbon như -NO₂, -SO₃H...

Hướng chuyển dịch điện tử trong hệ thống có nhóm với hiệu ứng -C được mô tả bằng mũi tên cong. Nhóm có hiệu ứng -C thường có thêm hiệu ứng cảm ứng -I.

Các nhóm chức có hiệu ứng -C :



• Hiệu ứng liên hợp +C

- Các nguyên tử hay nhóm nguyên tử có hiệu ứng liên hợp +C là những nhóm có khả năng đẩy điện tử. Các nhóm này thường có nguyên tử mang cặp điện tử p tự do. Chính cặp điện tử p này đã liên hợp với các liên kết π trong hệ thống liên hợp.



- Các nhóm có hiệu ứng +C : $-NH_2 > -OH ; -O^- > -OH$
 $-F > -Cl > -Br > -I$
 $-NR_2 > -OR > -SR > -SeR$

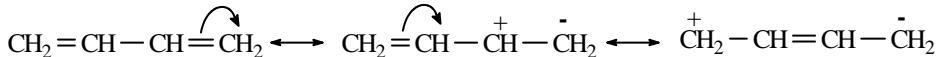
- Các nhóm có hiệu ứng +C thường có thêm hiệu ứng cảm ứng -I.

Hiệu ứng liên hợp được ứng dụng rộng rãi để giải thích cơ chế phản ứng, các cấu tạo trung gian, độ bền của các ion, tính acid-base ...

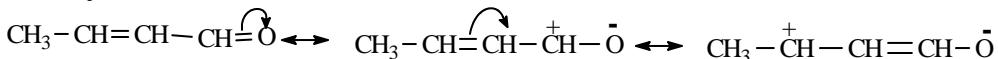
- Hiệu ứng liên hợp có ảnh hưởng đến sự dịch chuyển điện tử. Chúng có các công thức trung gian hay còn gọi là công thức giới hạn như sau:

Ví dụ:

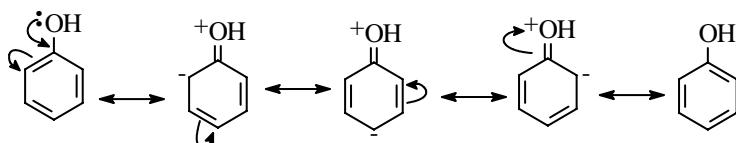
Butadien-1,3:



Aldehyd crotonic:



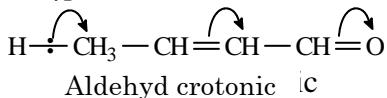
Phenol



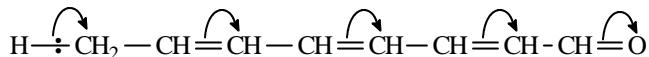
Hợp chất có hệ thống liên hợp càng dài thì có nhiều công thức giới hạn. Độ bền của các công thức giới hạn phụ thuộc vào khoảng cách giữa 2 điện tích trái dấu. Điện tích trái dấu càng xa nhau thì công thức giới hạn càng bền.

- Khác với hiệu ứng cảm ứng, ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp không bị giảm đi khi hệ liên hợp kéo dài.

Ví dụ: Nguyên tử hydro trong nhóm CH_3 của aldehyd crotonic linh động do ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp.

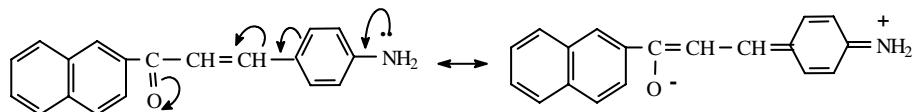


Nếu kéo dài mạch aldehyd crotonic bằng các nhóm vinyl thì hydro của nhóm CH_3 vẫn còn linh động.

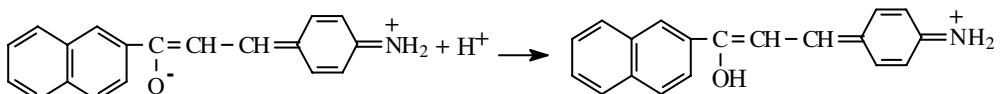


- Hiệu ứng liên hợp làm thay đổi trung tâm phản ứng:

Ví dụ: Có hợp chất sau:

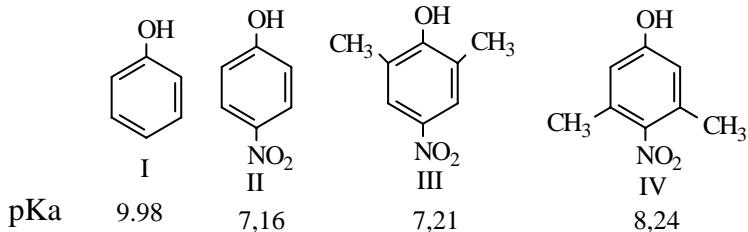


Trong hệ thống liên hợp $p-\pi$, cặp điện tử p không liên kết trên nguyên tử N đã liên hợp với hệ thống liên kết π . Nhóm NH_2 đã gây hiệu ứng liên hợp + C. Nhóm NH_2 có tính base có khả năng tác dụng với proton H^+ . Nhưng do hiệu ứng liên hợp, H^+ không tác dụng vào nhóm amin NH_2 mà tác dụng vào nguyên tử oxy của nhóm carbonyl.



- Ảnh hưởng của hiệu ứng liên hợp chỉ xảy ra trong hệ thống phẳng:

Ví dụ: Phenol (I) có tính acid vì nhóm OH có hiệu ứng liên hợp +C. p-Nitrophenol (II) có tính acid mạnh hơn phenol vì nhóm $-\text{NO}_2$ có hiệu ứng liên hợp - C. Thay 2 nhóm CH_3 vào vị trí orto so với nhóm OH được chất (III). Chất (III) có tính acid giảm chút ít so với (II). Nhưng đưa 2 nhóm CH_3 vào vị trí orto so với nhóm NO_2 được chất (IV). Chất (IV) có tính acid yếu hơn (II). Điều đó chứng tỏ 2 nhóm CH_3 làm cho nhóm NO_2 không có hiệu ứng liên hợp - C ảnh hưởng đến chức phenol.

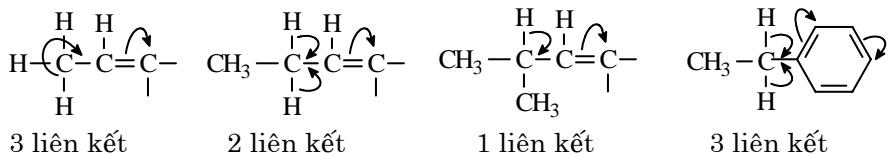


Sở dĩ có điều đó vì trong (III) nhóm NO_2 không nằm trong cùng mặt phẳng với vòng benzen. Hai nhóm CH_3 có cản trở không gian làm cho nhóm NO_2 bị lệch ra khỏi mặt phẳng của vòng benzen. Hiệu ứng liên hợp của nhóm NO_2 không phát huy tác dụng.



3. HIỆU ỨNG SIÊU LIÊN HỢP (Hyperconjugate effect)

Ngoài sự liên hợp π - π và p - π đã nêu ở trên còn có sự liên hợp σ - π giữa các orbital σ của các liên kết C - H trong nhóm alkyl và orbital π của nối đôi, nối ba hay vòng thơm.

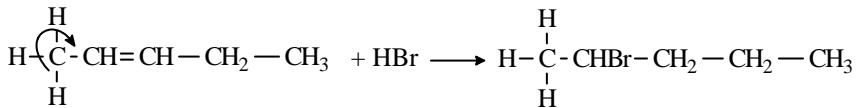


Sự tương tác liên hợp giữa orbital σ của liên kết C - H với orbital π của liên kết đôi, ba hoặc hệ thống liên hợp gọi là hiệu ứng siêu liên hợp.

- Hiệu ứng siêu liên hợp có ký hiệu là H.
- Hiệu ứng siêu liên hợp không những làm thay đổi bản chất của liên kết đôi mà còn làm thay đổi cả tính chất của liên kết đơn C - H.
- Hiệu ứng siêu liên hợp làm thay đổi hướng cộng hợp vào liên kết đôi.

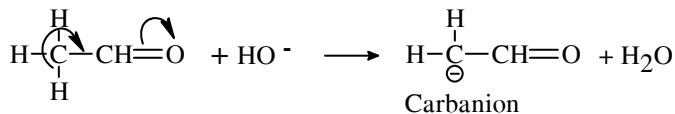
Ví dụ: Trong phân tử 2-penten, nhóm C_2H_5 có hiệu ứng + I lớn hơn nhóm CH_3 .

Phân tử 2-penten cộng hợp với HBr đáng lẽ phải tạo thành 3-bromopentan. Nhưng thực tế thu được 2-bromopentan. Điều đó chứng tỏ ảnh hưởng siêu liên hợp của nhóm CH_3 lớn hơn ảnh hưởng siêu liên hợp của nhóm C_2H_5 đã ảnh hưởng đến hướng cộng hợp.

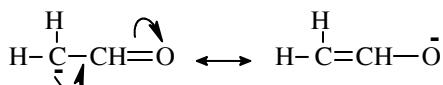


- Hiệu ứng siêu liên hợp ảnh hưởng đến tính chất linh động của liên kết C - H trong gốc alkyl.

Ví dụ: Nguyên tử hydro trong nhóm CH_3 của aldehyd acetic dễ dàng bị cắt đứt trong môi trường kiềm tạo carbanion.

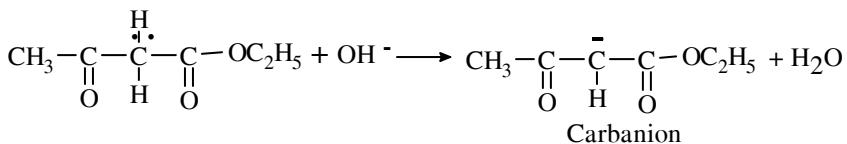


Carbanion tạo thành có hệ thống liên hợp p - π . Vì vậy carbanion này có thể có công thức giới hạn:

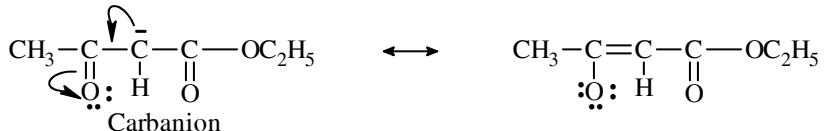


Hiệu ứng trên còn thể hiện trong hợp chất ester ethylacetacetat $CH_3COCH_2COOC_2H_5$. Liên kết C - H của nhóm CH_2 có siêu liên hợp với nhóm

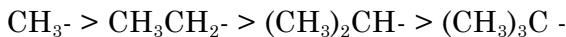
carbonyl C=O. Hydro của CH₂ trở nên linh động và dễ dàng bị cắt đứt trong môi trường base để tạo thành carbanion.



Carbanion tạo thành có hệ thống liên hợp p-π do đó có thể có các công thức giới hạn.



- Hiệu ứng siêu liên hợp tăng theo số lượng liên kết C-H ở vị trí α.



- Hiệu ứng siêu liên hợp và hiệu ứng cảm ứng +I luôn xảy ra cùng hướng.
- Hiệu tượng phân bố lại mật độ điện tử còn có thể có trong các trường hợp hệ thống carbanion và carbocation.

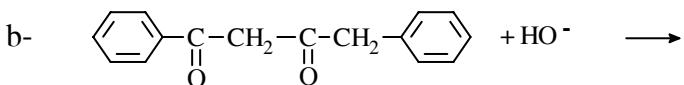
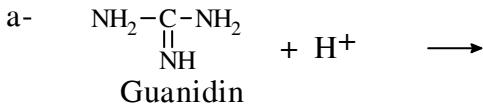
Ví dụ: Carbocation allylic CH₂=CH-CH⁺ và carbanion allylic CH₂=CH-CH⁻.



Trong carbocation có hiện tượng dịch chuyển điện tử từ liên kết π đến orbital trống của nguyên tử carbon. Trong carbanion có hiện tượng dịch chuyển cặp điện tử tự do của carbon đến liên kết π.

BÀI TẬP

1. Phát biểu định nghĩa về hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp và siêu liên hợp.
2. So sánh hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng liên hợp về bản chất, đặc tính và quy luật.
3. Căn cứ vào hiệu ứng điện tử có thể có để so sánh và giải thích tính acid của các chất trong các dãy sau:
 - a- n-C₄H₈ClCOOH, nguyên tử clo ở các vị trí khác nhau .
 - b- m-ClC₆H₄(CH₂)_nCOOHn = 0,1,2 .
 - c- m-ClC₆H₄(CH₂)_nCOOHn = 0,1,2
4. Viết công thức giới hạn của sản phẩm tạo thành khi:



Chương 3

CẤU TRÚC PHÂN TỬ HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐỒNG PHÂN VÀ CẤU DẠNG

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Trình bày được các loại đồng phân gấp trong Hóa hữu cơ.
- Đọc được tên cấu hình các hợp chất hữu cơ dạng Z, E và R,S.
- Xác định được cấu dạng ghế của dẫn chất cycloalkan.

NỘI DUNG

Các hợp chất hữu cơ được cấu tạo theo một trật tự xác định. Công thức phân tử cho biết thành phần và số lượng nguyên tử có trong một phân tử. Công thức cấu tạo phản ánh bản chất và thứ tự sắp xếp các liên kết trong phân tử. Một công thức phân tử có thể có nhiều công thức cấu tạo khác nhau hoặc những chất khác nhau.

Hiện tượng một công thức phân tử ứng với hai hoặc nhiều công thức cấu tạo khác nhau được gọi là hiện tượng đồng phân (isomery).

Thuật ngữ isomery xuất phát từ tiếng Hy Lạp "isos" có nghĩa là "cùng" và "meros" có nghĩa là "phần".

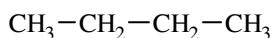
Dựa vào đặc điểm cấu trúc người ta chia thành 2 loại đồng phân: **đồng phân phẳng và đồng phân lập thể** (đồng phân không gian)

1. ĐỒNG PHÂN PHẲNG

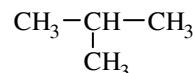
Các nguyên tử và nhóm nguyên tử trong phân tử chất hữu cơ đều cùng nằm trong một mặt phẳng. Các đồng phân chỉ khác nhau về vị trí và thứ tự liên kết giữa các nguyên tử tạo thành phân tử. Đồng phân phẳng có các loại sau:

1.1. Đồng phân mạch carbon

Có mạch carbon sắp xếp khác nhau. Mạch thẳng hoặc phân nhánh.



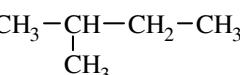
n- Butan



iso Butan



n- Pentan



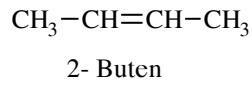
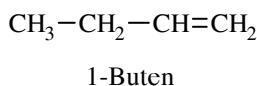
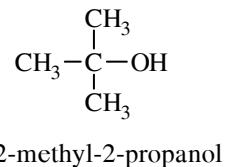
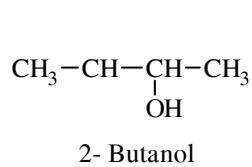
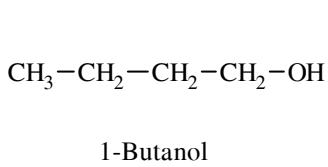
iso Pentan



neo Pentan

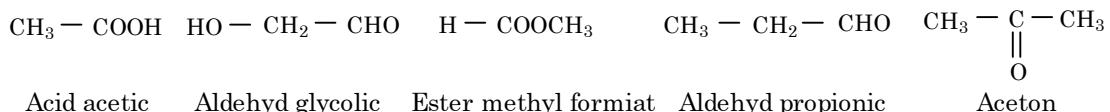
1.2. Đồng phân vị trí nhóm định chức

Nhóm định chức trên mạch carbon ở các vị trí khác nhau. Dùng các chữ số chỉ vị trí nhóm chức trên mạch chính của mạch carbon.



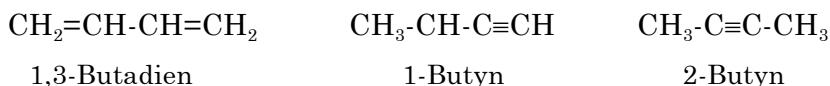
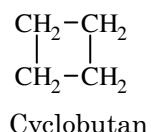
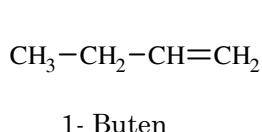
1.3. Đồng phân nhóm chức

Có nhóm chức khác nhau.



1.4. Đồng phân liên kết

Các nguyên tử trong phân tử có cách liên kết khác nhau

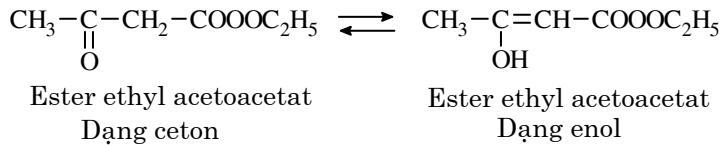


Sự hổ biến

Có các trường hợp các đồng phân với nhau nhưng chúng không bền trong những điều kiện xác định và chúng có thể thay đổi cho nhau tạo thành hỗn hợp cân bằng.

Hiện tượng này gọi là *sự hổ biến* (hiện tượng *tautomer - mesomer*)

Ví dụ: Ester ethyl acetoacetat $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ có 2 đồng phân. Hai đồng phân này có thể phân riêng từng chất chỉ ở nhiệt độ -78°C . Hai đồng phân có dạng ceton và dạng enol. Ở nhiệt độ cao hơn không thể phân riêng chúng được. Chúng tồn tại như là một hỗn hợp 2 chất ở trạng thái cân bằng. Dạng ceton luôn biến đổi thành dạng enol và ngược lại. Khi nồng độ các chất trong hỗn hợp được xác định thì chúng đạt đến trạng thái cân bằng. Chúng là 2 đồng phân hổ biến (mesomer).



2. ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ - ĐỒNG PHÂN KHÔNG GIAN

Đồng phân lập thể hay còn gọi là đồng phân không gian có cùng công thức cấu tạo nhưng khác nhau về sự phân bố không gian (phân bố lập thể) của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử. Tính chất và phản ứng của các chất hữu cơ liên quan chặt chẽ với sự phân bố không gian của các nguyên tử trong cấu trúc của chúng.

Có các loại đồng phân không gian:

Đồng phân hình học

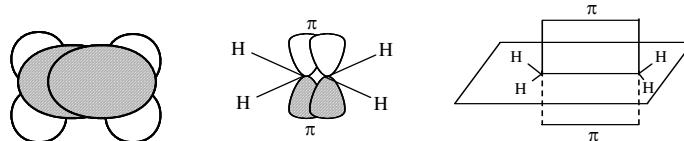
Đồng phân quang học

Đồng phân cấu dạng

2.1. Đồng phân hình học

2.1.1. Cấu tạo và danh pháp đồng phân hình học

Có thể biểu diễn công thức của ethylen theo dạng không gian:



Sự phân bố của các nguyên tử hydro nằm về 2 phía của mặt phẳng chứa liên kết π (mặt phẳng π). Các nguyên tử carbon không thể quay tự do xung quanh liên kết σ được vì sự cản trở của mặt phẳng π . Nếu thay thế các nguyên tử hydro của etylen bằng các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau thì sự phân bố không gian của chúng so với mặt phẳng π sẽ khác nhau.

Sự phân bố về 2 phía của mặt phẳng cũng thường gặp trong hợp chất vòng.

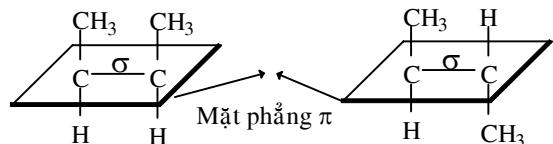
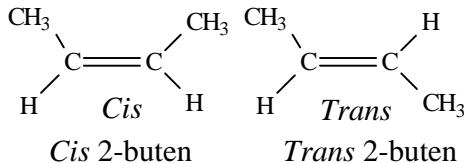


Sự phân bố không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử về 2 phía của mặt phẳng π hay mặt phẳng của vòng làm xuất hiện một loại đồng phân. Đó là đồng phân hình học.

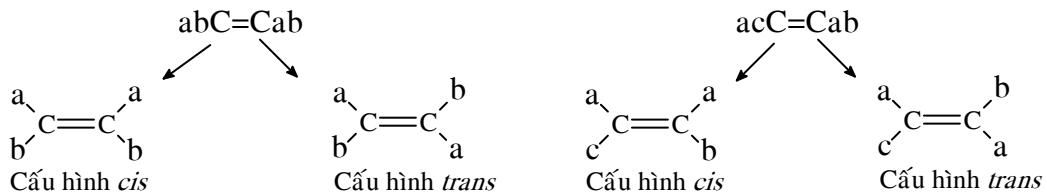
Đồng phân hình học là những hợp chất có cùng công thức phân tử nhưng có vị trí không gian của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau đối với mặt phẳng π hoặc mặt phẳng của vòng.

2.1.2. Phân loại đồng phân hình học

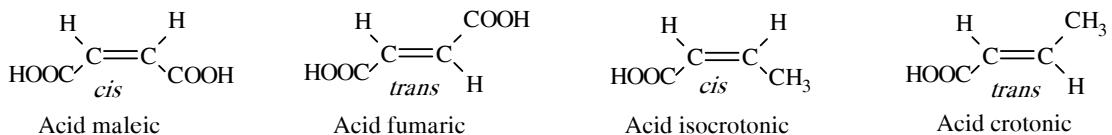
- Có 2 loại đồng phân hình học: Đồng phân **cis** và đồng phân **trans**.
- + Dạng **cis** để chỉ đồng phân có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử giống nhau ở cùng một phía đối với mặt phẳng π hay mặt phẳng vòng.
- + Dạng **trans** chỉ đồng phân có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở khác phía với mặt phẳng π hay mặt phẳng vòng.



Tổng quát: Hợp chất có liên kết π có dạng $abC=Cab$, $acC=Cab$ luôn tồn tại đồng phân hình học *cis* và *trans*.



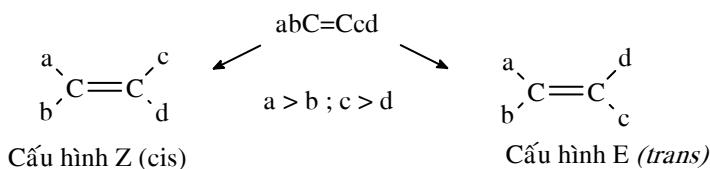
Ví dụ:



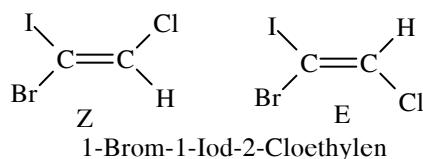
Trường hợp hợp chất có dạng tổng quát $abC=Ccd$ cũng có đồng phân hình học với a,b,c, d là những nguyên tử hay nhóm thế hoàn toàn khác nhau về "độ lớn".

- Sự phân bố không gian các nhóm thế lớn về một phía ta có đồng phân Z và khác phía ta có đồng phân E. Z và E là những chữ đầu của Zusammen (cùng phía) và Eintgegen (khác phía).

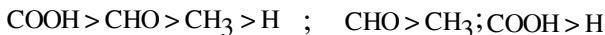
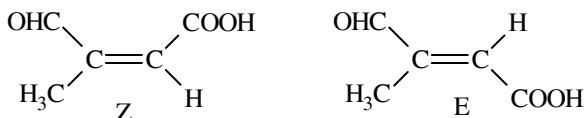
Nếu $a > b$, $c > d$.



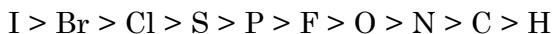
Ví dụ:



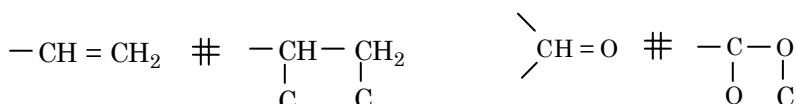
$I > Br > Cl > H$ Vì thế $I > Br ; Cl > E$



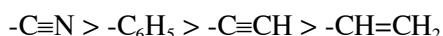
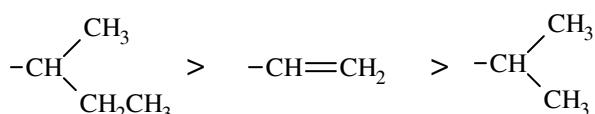
- Nguyên tắc xác định “độ lớn” của nguyên tử và nhóm nguyên tử:
 - + Nguyên tử có số thứ tự trong bảng tuần hoàn càng lớn thì độ lớn của nó càng lớn



- + Nếu trong một nhóm nguyên tử có một nguyên tử liên kết với nối đôi, nối ba thì xem như nguyên tử đó có 2 lần, 3 lần liên kết với nguyên tử kia.

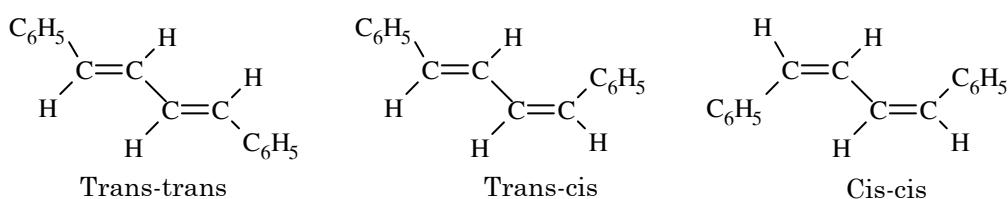


Cho nên:

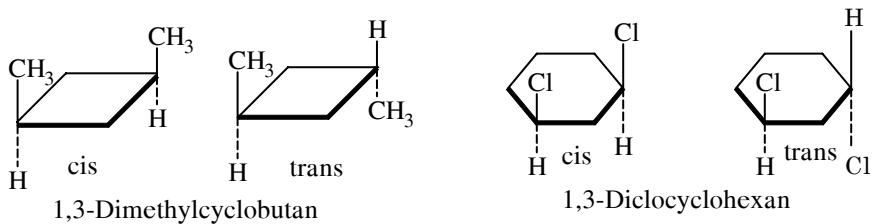


Số đồng phân hình học tăng lên nếu phân tử có nhiều liên kết đôi

Ví dụ: Phân tử 1,4-diphenyl-1,3-butadien có 3 đồng phân hình học

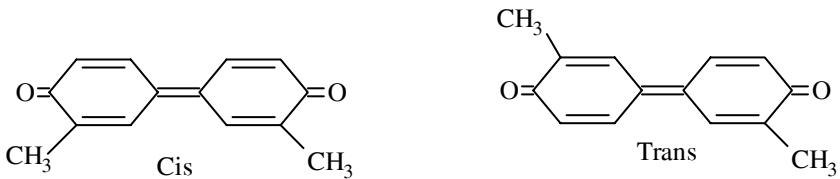


Đồng phân hình học trong các hợp chất vòng

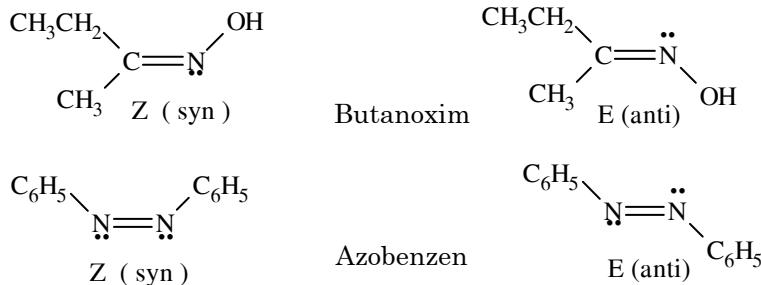


- Các trường hợp khác về đồng phân hình học.

Đồng phân hình học trong hệ thống ethylen phức tạp



Đồng phân hình học trong hợp chất có nối đôi C=N và N=N



Chú ý: Các thuật ngữ *trans*, *cis*, *E*, *Z*, *anti* và *syn* là các hệ thống danh pháp để gọi tên các đồng phân hình học.

2.1.3. Tính chất của các đồng phân hình học

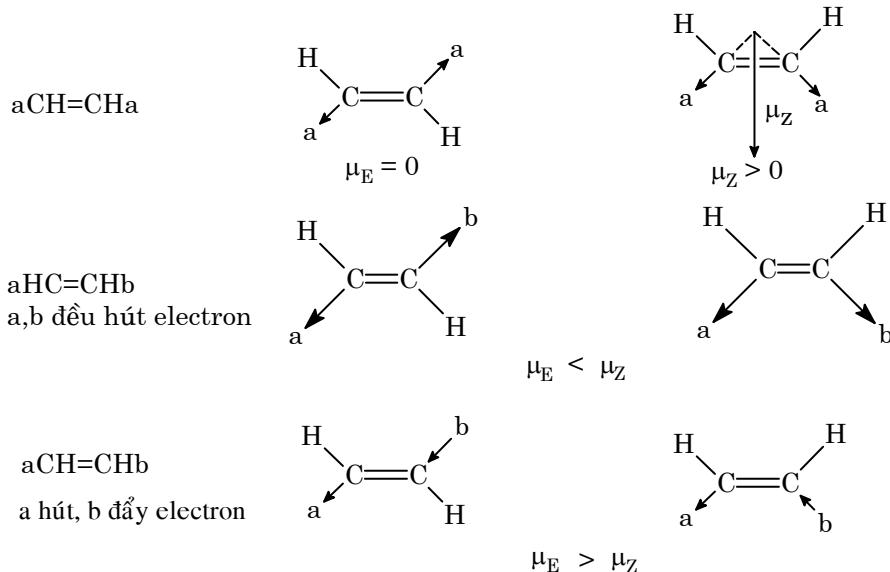
Do sự khác nhau về khoảng cách giữa nhóm thế và mức độ ánh sáng không gian, hai đồng phân hình học có nhiều tính chất lý-hóa khác nhau.

• Tính chất vật lý

- Nhiệt độ nóng chảy (t_{ng}): Đồng phân *trans* (*E, anti*) có nhiệt độ nóng chảy **cao hơn** đồng phân *cis* (*Z, syn*).
- Nhiệt độ sôi (t_s): Đồng phân *trans* (*E, anti*) có nhiệt độ sôi **thấp hơn** nhiệt độ sôi của đồng phân *cis* (*Z, syn*).
- Momen lưỡng cực: Tuỳ thuộc vào bản chất của các nhóm thế phân bố chung quanh liên kết đôi vòng, momen lưỡng cực các đồng phân hình học có khác nhau. Nếu hợp chất có dạng $\text{aCH}=\text{CHa}$ thì momen lưỡng cực của đồng phân *E* (*trans*) bằng không $\mu_E = 0$ và momen lưỡng cực của đồng phân *Z* (*cis*) lớn hơn không $\mu_Z > 0$.

Hợp chất có dạng $aCH=CHb$: Nếu a và b cùng có bản chất điện tử (nghĩa là a và b đều cùng hút hoặc cùng đẩy điện tử thì $\mu_z > \mu_E$). Nếu a và b khác nhau về bản chất điện tử (a hút điện tử còn b đẩy điện tử hoặc ngược lại) thì $\mu_E > \mu_z$.

Chú ý: Xác định momen lưỡng cực theo nguyên tắc hình bình hành có thể minh họa như sau:



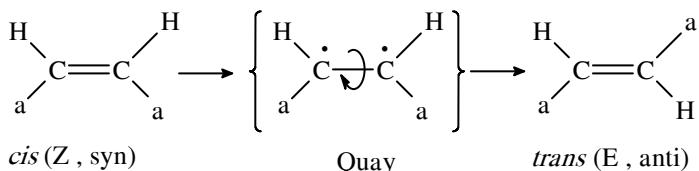
Bảng 3.1. Tính chất vật lý của một số đồng phân hình học

Hợp chất	Nhiệt độ nóng chảy		Nhiệt độ sôi		Momen lưỡng cực	
	Trans (E)	Cis (Z)	Trans(E)	Cis (Z)	Trans(E)	Cis (Z)
ClCH=CHCl	-50°C	-80,5°C	48,4°C	60,2°C	0 D	2,95D
PhCH=CHCOOH	-	-	68,0°C	134,0°C	-	-
p-O ₂ NC ₆ H ₅ CH=CHNO ₂	-	-	-	-	0,5D	7,4D
CH ₃ CH=CHCl	-	-	-	-	2,0D	1,7D

- Độ bền

Đồng phân *trans* bền hơn đồng phân *cis* về nhiệt độ. Dưới tác dụng của nhiệt độ đồng phân *cis* có thể chuyển thành đồng phân *trans*.

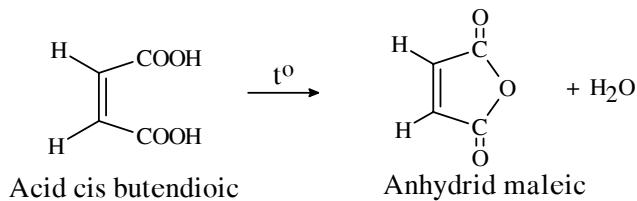
Sự chuyển đổi cis → trans



Các giá trị phổ tử ngoại, phổ hồng ngoại của các đồng phân hình học cũng khác nhau.

- **Tính chất hóa học**

Đồng phân *cis* dễ tham gia một số phản ứng loại nước, tạo vòng.



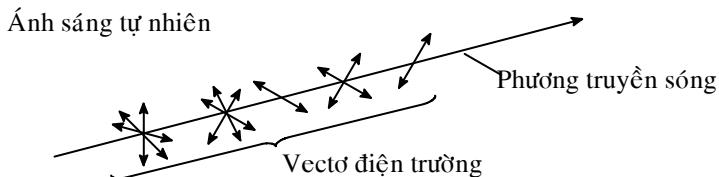
2.2. Đồng phân quang học

Đồng phân quang học là những chất hóa học có tác dụng quay *mặt phẳng ánh sáng phân cực*.

Chất có tác dụng với ánh sáng phân cực là **chất quang hoạt**.

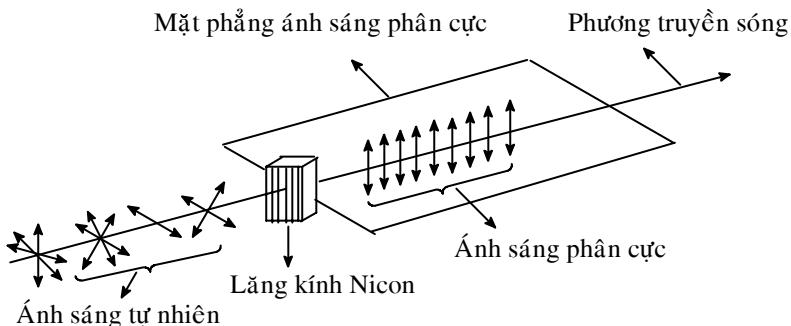
- **Ánh sáng tự nhiên**

Theo lý thuyết về ánh sáng thì ánh sáng tự nhiên gồm nhiều sóng điện từ có vectơ điện trường hướng theo tất cả các hướng trong không gian và thẳng góc với phương truyền sóng.



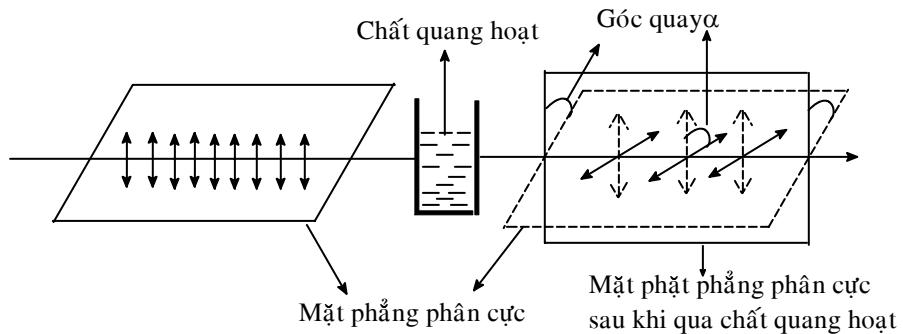
- **Ánh sáng phân cực, mặt phẳng ánh sáng phân cực**

Khi cho ánh sáng tự nhiên đi qua lăng kính Nicon hoặc một chất phân cực nào đó (như HgS , $KClO_3$) thì các vectơ điện trường sẽ hướng theo một phương dao động xác định và vuông góc với phương truyền sóng. Ánh sáng đi ra khỏi chất phân cực gọi là **ánh sáng phân cực**. **Mặt phẳng ánh sáng phân cực** (mặt phẳng phân cực) là **mặt phẳng vuông góc với phương dao động** của ánh sáng phân cực.



- **Chất quang hoạt (chất hoạt động quang học)**

Khi cho ánh sáng phân cực qua dung dịch chất hữu cơ hoặc một chất nào đó, nếu chất này làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc có giá trị $+a$ hoặc $-a$ thì gọi chất đó là chất quang hoạt (chất hoạt động quang học).



Để đặc trưng khả năng quang hoạt của một hợp chất quang hoạt người ta dùng đại lượng quay cực riêng hay còn gọi là **năng suất quay cực riêng** và ký hiệu là $[\alpha]$.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t^{\circ}} = 100 \frac{\alpha}{LC}$$

Trong đó:

α là góc quay cực xác định trên máy phân cực kế, có thể có 2 giá trị $\pm \alpha$.

Giá trị $+\alpha$ chỉ mặt phẳng phân cực quay phải.

Giá trị $-\alpha$ chỉ mặt phẳng phân cực quay trái.

L bê dày lớp chất quang hoạt mà ánh sáng phân cực đi qua đơn vị tính là dm.

C là số gam chất hòa tan trong 100ml dung môi.

λ là bước sóng của ánh sáng.

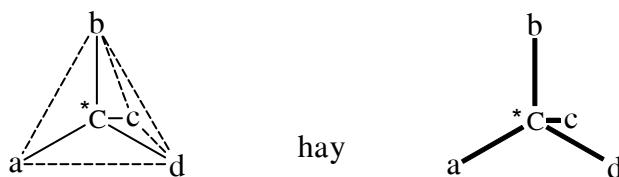
t° là nhiệt độ đo.

Như vậy tính quang hoạt của một chất là tính chất của phân tử gắn liền với cấu trúc phân tử. Sự phân bố không gian làm cho cấu tạo phân tử trở thành **không đối xứng** là nguyên nhân chủ yếu gây ra đồng phân quang học.

2.2.1. Phân tử có nguyên tử carbon không đối xứng

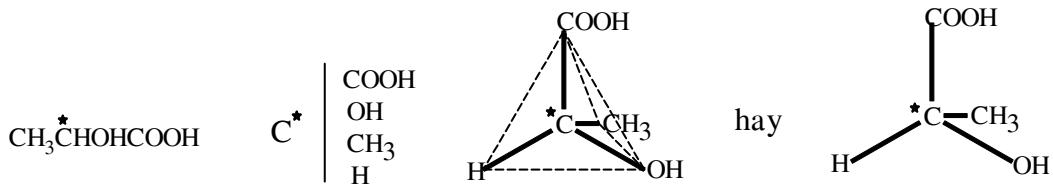
2.2.1.1. Phân tử có nguyên tử carbon bất đối xứng

Nếu nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với 4 nguyên tử hoặc 4 nhóm nguyên tử hoàn toàn khác nhau thì gọi là carbon không đối xứng (bất đối xứng, phi đối xứng).

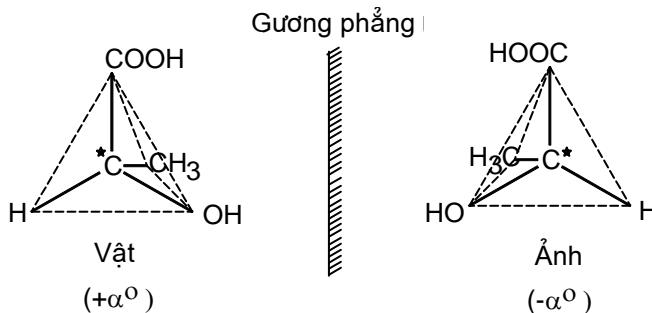


a, b, c, d là các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau. Carbon không đối xứng ký hiệu là C^* . Phân tử có carbon không đối xứng thì không có các yếu tố đối xứng (mặt phẳng đối xứng, tâm đối xứng và trực đối xứng) và phân tử có đồng phân quang học.

Ví dụ: Acid lactic có một carbon bất đối xứng $\text{CH}_3^*\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.



Nếu xem mô hình tứ diện của acid lactic là một vật thật thì ảnh của nó qua gương là một vật thể thứ hai. Vật và ảnh không bao giờ **trùng khít** lên nhau khi quay vật hay ảnh chung quanh mặt phẳng một góc 180° .



Ảnh và gương là hai đồng phân quang học của nhau, có cấu tạo hoàn toàn giống nhau, chỉ khác nhau là nếu vật quay mặt phẳng ánh sáng phân cực một góc $+\alpha$ thì ảnh quay mặt phẳng phân cực một góc $-\alpha$.

Quan hệ giữa phân tử (vật) và ảnh gương của nó như bàn tay phải và bàn tay trái.

Vật và ảnh *không trùng lên nhau* (chirality).

Hai đồng phân **vật** và **ảnh** là **2 đối quang** (2 chất nghịch quang).

2.2.1.2. Phân tử có một nguyên tử carbon bất đối xứng

Các đồng phân đối quang (enantiomer, gốc từ tiếng Hy Lạp enantio là ngược chiều) có khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử như nhau. Chúng đồng nhất về các tính chất vật lý, chỉ khác nhau về sự tương tác với ánh sáng phân cực.

Hợp chất có một nguyên tử carbon không đối xứng có 2 đồng phân quang học.

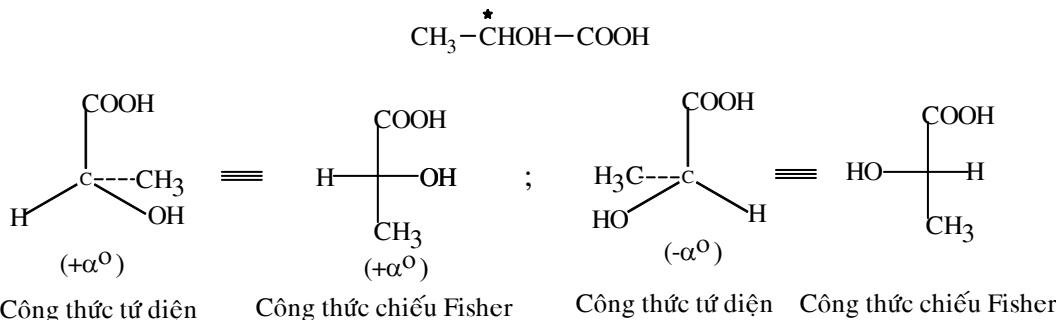
Một đồng phân quay mặt phẳng phân cực bên phải với góc $(+\alpha)$ gọi là đồng phân quay phải (+) hay là đồng phân hữu tuyến (còn gọi là đồng phân d = dextrogyre).

Một đồng phân quay mặt phẳng phân cực về bên trái $(-\alpha)$ gọi là đồng phân quay trái (-) hay là đồng phân tả tuyến (trước đây gọi là đồng phân l = levogyre).

Nếu trộn những lượng bằng nhau của 2 chất đối quang (50% đồng phân quay phải và 50% đồng phân quay trái) sẽ được một hỗn hợp không có khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực. Hỗn hợp đó gọi là biến thể **racemic** ký hiệu là (\pm) .

Để thuận tiện khi biểu diễn các đồng phân quang học, người ta biểu diễn công thức theo hình chiếu Fischer (xem mục đồng phân cấu dạng) như sau:

Các đồng phân quang học của acid lactic



2.2.1.3. Phân tử có nhiều nguyên tử carbon bất đối xứng

Hợp chất có nhiều carbon bất đối xứng thì số đồng phân quang học tăng lên.

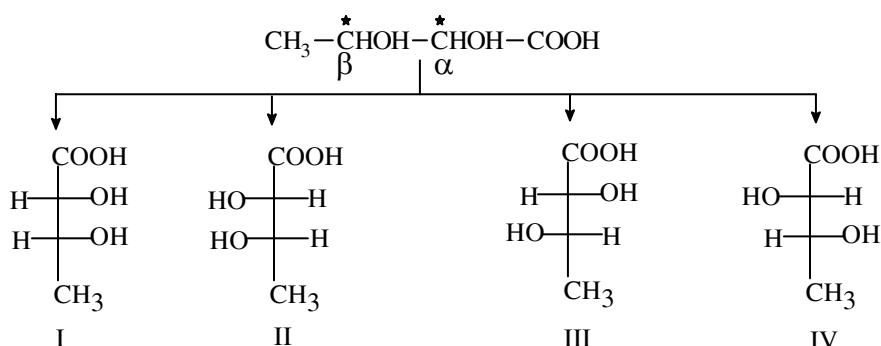
Trong phân tử, các nguyên tử *carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau* thì số đồng phân quang học là 2^n ; n là số nguyên tử carbon bất đối xứng.

Ví dụ: Monosachcarid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ với 4 nguyên tử carbon bất đối xứng có $2^4 = 16$ đồng phân quang học. D - Glucose là một trong 16 đối quang đó.



Phân tử acid α,β -dihydroxybutyric có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng nên có 4 đồng phân quang học. Có thể minh họa các đồng phân đó như sau:

Các đồng phân quang học của α, β - dihydroxybutyric



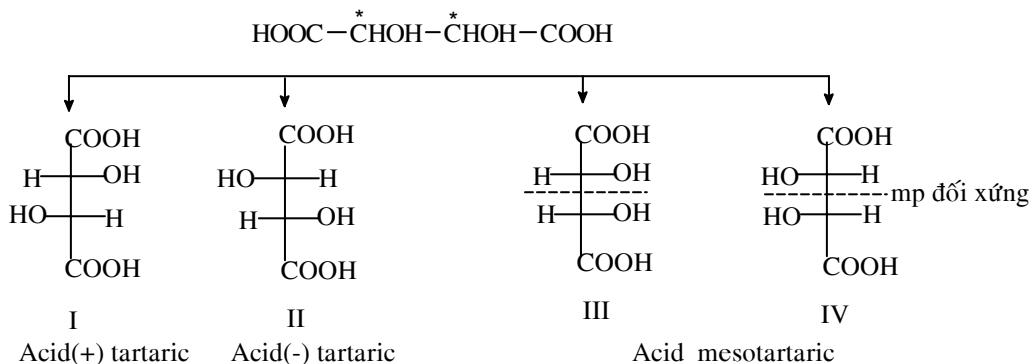
I và II là 2 đối quang, III và IV là 2 đối quang với nhau.

Còn I và III, I và IV, II và III, II và IV là các cặp *đồng phân quang học không đối quang* với nhau (diastereoisomer).

Trong phân tử, những nguyên tử carbon có cấu tạo giống nhau (tương đương nhau) làm cho phân tử có mặt phẳng đối xứng trong phân tử thì số đồng phân quang học sẽ ít hơn 2^n và có thêm *đồng phân meso*.

Ví dụ: Phân tử acid tartaric có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng giống nhau nên chỉ có 2 đồng phân quang học và một *đồng phân meso*. Có thể minh họa như sau:

Các đồng phân quang học và đồng phân meso của acid tartaric



Trong đó:

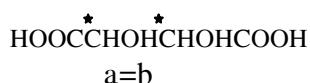
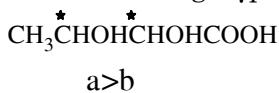
I và II là 2 đối quang (2 đồng phân quang học). III và IV có mặt phẳng đối xứng trong phân tử nên chúng không quay mặt phẳng phân cực, chúng không có tính quang hoạt. Người ta gọi đó là đồng phân meso.

Chú ý: III và IV chỉ là một công thức.

Có thể giải thích số đồng phân trong các trường hợp số carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau và giống nhau như sau: Carbon bất đối xứng có cấu tạo khác nhau thì góc quay mặt phẳng phân cực khác nhau. Trong trường hợp acid α,β -dihydroxybutyric, giả sử góc quay của mỗi carbon bất đối là a và b , $a>b$. Acid tartaric có 2 carbon bất đối với cấu tạo giống nhau, góc quay mặt phẳng phân cực của mỗi carbon bất đối giống nhau ($a=b$).

Góc quay mặt phẳng phân cực là tổng giá trị góc quay của tất cả carbon bất đối trong phân tử.

Có các trường hợp:



$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (+a) + (+b) = (+\alpha) \\ \alpha_2 &= (-a) + (-b) = (-\alpha) \\ \alpha_2 &= (+a) + (-b) = (+) \\ \alpha_2 &= (-a) + (+b) = (-) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} 2 \text{ đối quang} \\ 2 \text{ đối quang} \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (+a) + (+b) = (+\alpha) \\ \alpha_2 &= (-a) + (-b) = (-\alpha) \\ \alpha_3 &= (+a) + (-b) = (0) \\ \alpha_4 &= (-a) + (+b) = (0) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} 2 \text{ đối quang} \\ m\acute{e}t đ\acute{o}ng ph\acute{a}m meso \end{array} \right\}$$

Kết quả: Acid α, β -dihydroxybutyric có 4 đồng phân quang học và acid tartaric chỉ có 2 đồng phân quang học và 1 đồng phân meso.

2.2.2. Danh pháp đồng phân quang học

Danh pháp này dùng để ký hiệu cấu hình của nguyên tử carbon bất đối.

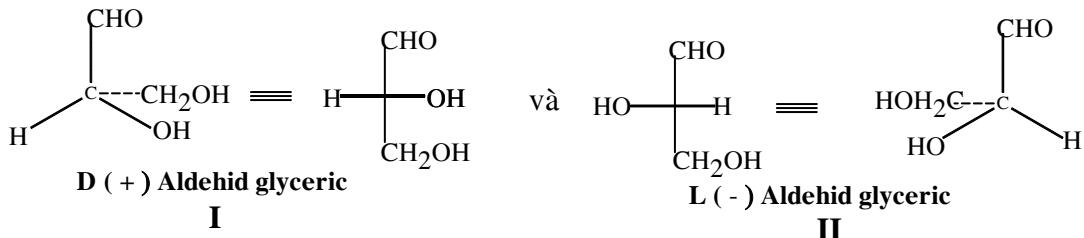
Có 2 loại danh pháp: Danh pháp D, L và danh pháp R,S

2.2.2.1. Danh pháp D,L

Người ta chia các chất quang hoạt thành hai dãy: dãy D và dãy L. Loại danh pháp này có tính chất so sánh, nghĩa là người ta lấy cấu hình không gian của aldehyd glyceric CHOHCHOHCHO để làm chuẩn so sánh.

Aldehyd glyceric có một carbon bát đối xứng có 2 đồng phân quang học. Cấu hình của chúng được mô tả dưới đây:

Cấu hình chuẩn của aldehyd glyceric



Công thức tứ diện Công thức chiếu Fisher Công thức chiếu Fisher Công thức tứ diện

Trong công thức I nhóm OH ở bên phải người ta quy ước nó có cấu hình D.

Trong công thức II nhóm OH ở bên trái, quy ước nó có cấu hình L.

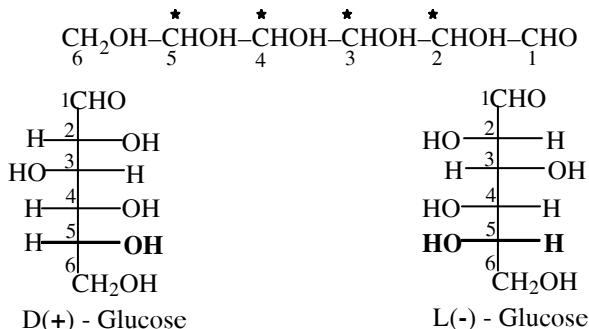
Những hợp chất quang hoạt có carbon bát đối xứng với số thứ tự cao nhất có cấu hình giống cấu hình của D - aldehyd glyceric thì chúng thuộc dãy D.

Những hợp chất quang hoạt có carbon bát đối xứng với số thứ tự cao nhất có cấu hình giống cấu hình của L - aldehyd glyceric thì chúng thuộc dãy L .

Ví dụ: D- Glucose và L - Glucose có cấu hình như sau:

Trong phân tử glucose carbon bát đối xứng số 5 (số thứ tự cao nhất của C *) có cấu hình giống D - aldehyd glyceric được gọi là D - Glucose và giống L - aldehyd glyceric là L -Glucose.

Cấu hình của D - Glucose và L - Glucose



Dấu (+) và dấu (-) chỉ chiều quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Danh pháp D, L cũng áp dụng cho cách gọi tên của các acid amin.

2.2.2.2. Danh pháp R, S (danh pháp Cahn - Ingold-Prelog).

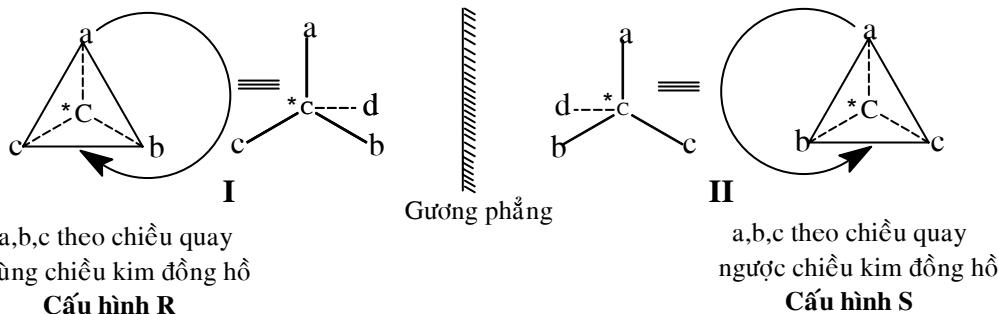
R từ chữ *Rectus* (phải), S từ chữ *Sinister* (trái).

Danh pháp D, L có nhiều hạn chế là không chỉ rõ hết cấu hình của các nguyên tử carbon trong phân tử và có tính chất so sánh. Danh pháp R, S khắc

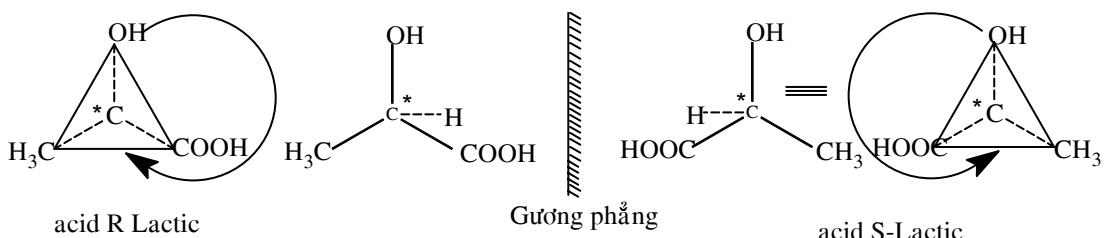
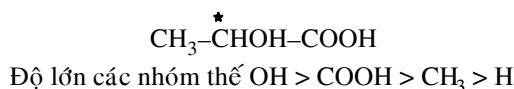
phục điêu đó. Theo hệ danh pháp này thì 4 nhóm thế chung quanh nguyên tử carbon bất đối xứng được sắp xếp theo thứ tự giảm dần về “**độ lớn**”.

Ví dụ: C*abcd a > b > c > d

Xét sự phân bố các nhóm thế a,b,c,d chung quanh carbon bất đối xứng của vật và ảnh trên hình tứ diện sao cho nhóm thế nhỏ nhất d ở vào đỉnh tứ diện xa nhất so với mắt người nhìn và ba nhóm thế a,b,c còn lại chiếm 3 góc của đáy tứ diện. Nếu theo thứ tự “**độ lớn**” của 3 nhóm thế a,b, c theo **chiều quay kim đồng hồ** ta có cấu hình R, nếu thứ tự đó **ngược chiều quay kim đồng hồ** ta có cấu hình S.



Ví dụ: Phân tử acid lactic có 2 đồng phân: acid R-Lactic và acid S-Lactic



Đối với các hợp chất có nhiều carbon bất đối xứng để có danh pháp theo hệ thống R, S người ta lần lượt xác định cấu hình của từng carbon bất đối.

Ví dụ: Đối với acid tartaric HOOC-CHOH-CHOH-COOH ta có các đồng phân:
acid (2R, 3R)-tartaric
acid (2S, 3S)-tartaric
acid (2R, 3S)-tartaric (aid mesotartaric).

- Phương pháp xác định cấu hình R,S

- Chuyển công thức dạng tứ diện về hình chiếu Fischer.
- Xét lần lượt từng carbon bất đối xứng với 4 nhóm thế có độ lớn khác nhau.

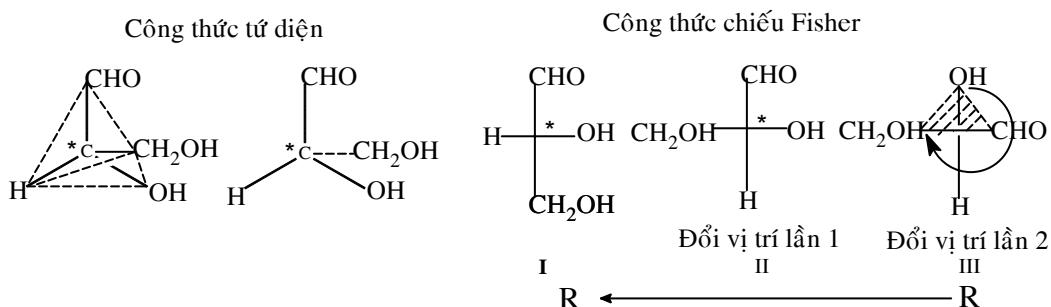
Theo qui tắc:

- Nếu thay đổi vị trí nhóm thế 1 lần thì cấu hình thay đổi.
- Nếu thay đổi vị trí nhóm thế 2 lần thì không thay đổi cấu hình.
(Chú ý thay đổi sao cho nhóm thế bé nhất về phía dưới).
- Xét chiều theo thứ tự giảm dần độ lớn của các nhóm thế.

Ví dụ: Xét cấu hình của aldehyd D - Glyceric $\text{HOCH}_2 - \text{C}^*\text{HOH} - \text{CHO}$.

Có một carbon bất đối và 4 nhóm thế chung quanh

C^* là $\text{HO} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



Từ công thức tứ diện chuyển về công thức chiếu Fischer (I). Cấu hình I là cấu hình của aldehyd D - glyceric. Từ (I) thay đổi vị trí lần 1 thu được (II). Đổi vị trí tiếp tục lần 2 ta được (III). Cho H là nhóm thế bé nhất về phía dưới. Cấu hình của (III) là cấu hình của (I)

Xét chiều quay của 3 nhóm thế OH, CHO, CH_2OH . Ta có $\text{OH} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ theo chiều kim đồng hồ. (III) có cấu hình R và suy ra (I) phải có cấu hình R.

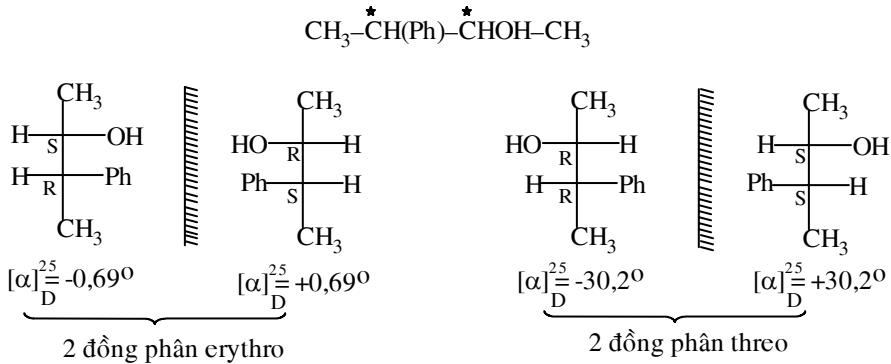
Vậy D- aldehyd glyceric là R - aldehyd glyceric .

2.2.2.3. Danh pháp Erythro và Threo

Để phân biệt các đồng phân quang học không đối quang của các hợp chất quang hoạt có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng người ta gọi tên theo danh pháp erythro và threo.

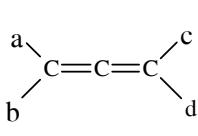
Dạng erythro là dạng trong đó 2 đôi nhóm thế tương tự nhau có thể đưa về vị trí che khuất, còn dạng threo chỉ có một đôi nhóm thế tương tự nhau có thể ở vị trí che khuất

Ví dụ: 2-Phenyl -2-butanol có dạng đồng phân erythro và threo như sau:

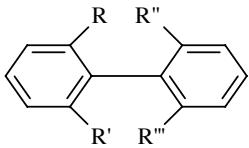


2.2.3. Các đồng phân quang học không có carbon bất đối xứng

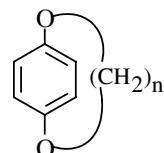
Có một số hợp chất trong phân tử không có carbon bất đối xứng, nhưng do sự cản quay làm cho phân tử trở thành bất đối xứng nên phân tử có tính quang hoạt (có đồng phân quang học). Các hợp chất thuộc dây allen, diphenyl, paracyclophan, thuộc loại chất quang hoạt không có carbon bất đối xứng.



Hợp chất allen



Hợp chất diphenyl



Hợp chất paracyclophan

2.3. Đồng phân cấu dạng

Cấu dạng hay còn gọi là hình thể (Conformation) của một phân tử dùng để chỉ các dạng cấu trúc không gian có thể hình thành khi các nhóm thế tự do chung quanh liên kết đơn.

Một chất hữu cơ có thể được trình bày theo các dạng công thức sau:

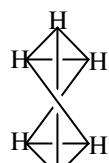
Công thức tứ diện

Công thức chiếu Fischer

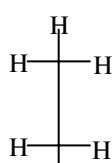
Công thức phối cảnh

Công thức Newman

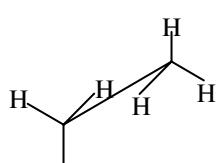
Ví dụ: Phân tử etan có thể được trình bày các dạng công thức:



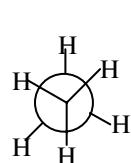
CT tứ diện



CT chiếu Fisher



CT phối cảnh

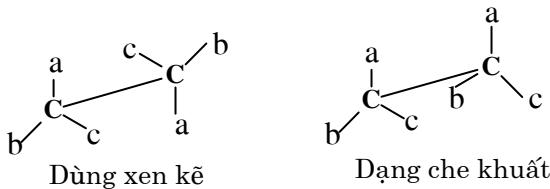


CT Newman

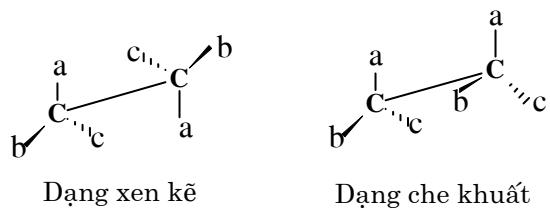
Công thức phối cảnh và công thức Newman thường được dùng để diễn tả cấu dạng các chất hữu cơ.

Công thức phối cảnh được mô tả trong không gian 3 chiều, liên kết giữa 2 nguyên tử carbon hướng theo đường chéo từ trái sang phải và xa dần người quan sát.

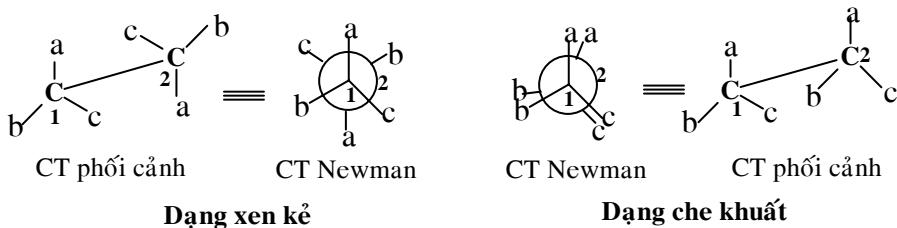
Có 2 loại công thức phối cảnh là dạng **xen kẽ** và dạng **che khuất**.



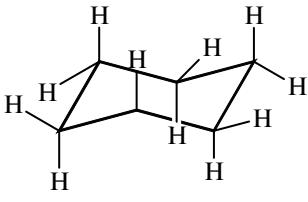
a,b,c là những nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử phân bố chung quanh nguyên tử carbon. Cũng có thể mô tả theo đường đậm nét (—), đường chấm chấm (.....) và đường nhạt (—). Đường đậm nét chỉ rõ liên kết hướng về phía trước mặt phẳng. Đường chấm chấm hướng về phía sau mặt phẳng. Đường nét nhạt nằm trong mặt phẳng.



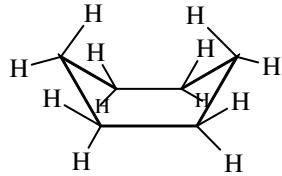
Cấu dạng xen kẽ có năng lượng thấp hơn (bên hòn) cấu dạng che khuất (kém bền). Từ công thức phối cảnh có thể mô tả theo công thức Newman bằng cách nhìn phân tử theo dọc trực liên kết $C_1 - C_2$. Ta biểu diễn C_2 bị che khuất bằng vòng tròn, còn C_1 ở tâm vòng tròn. Ba liên kết xuất phát từ mỗi nguyên tử carbon tạo nên những góc 120° trên mặt phẳng giấy.



Trong các hợp chất vòng các nguyên tử không phân bố trên cùng mặt phẳng. Chúng có các cấu dạng khác nhau. Phân tử cyclohexan có hai loại cấu dạng: cấu dạng ghế và cấu dạng thuyền.



Cấu dạng ghế



Cấu dạng thuyền

Ở dạng ghế các nguyên tử hydro trên 2 carbon cạnh nhau phân bố theo cách xen kẽ. Còn ở dạng thuyền các nguyên tử hydro trên 2 carbon cạnh nhau phân bố theo cách che khuất. Vì vậy cấu dạng ghế bền hơn cấu dạng thuyền (xem ở phần cycloalkan).

2.4. Tác dụng sinh học của các đồng phân quang học

Các đồng phân quang học đóng vai trò quan trọng trong đời sống tự nhiên của con người và thế giới sinh vật. Các chất chuyển hóa, các chất men là những hệ thống hợp chất quang hoạt. Thay đổi các dạng đối quang dẫn đến sự thay đổi quá trình và cơ chế của sự chuyển hóa.

Acid Lactic tồn tại (+) Lactic, (-)Lactic và L (\pm) Lactic (racemic). Chúng có các tác dụng sinh học khác nhau. D -(+)-glucose là đường có tác dụng sinh học làm chất tiêm truyền. Ngược lại L -(-)-glucose hoàn toàn không có tính chất đó ...

BÀI TẬP

- 1- Công thức phân tử một hydrocarbon là C_7H_{14} . Bao nhiêu đồng phân có thể có ?
- 2- Công thức phân tử C_5H_{12} . Bao nhiêu đồng phân có thể có?
- 3- Viết công thức cấu tạo các đồng phân hình học của các chất sau:
 - a- 2-Penten ; b-2-Phenyl-2-buten ; c- 1,2-Dimethylcyclopentan.
 - d-1-Phenyl-1-clo-2,3,3-trimethyl-1-buten.
 Cho biết danh pháp cấu hình của các đồng phân đó.
 Dạng đồng phân nào bền hơn. Giải thích.
- 4- Có hợp chất $CH_2Cl\text{-CHOH-CHOH-CH}_2Cl$.
 - a- Hợp chất này có bao nhiêu nguyên tử carbon đối xứng, bất đối xứng .
 - b- Hợp chất đó có bao nhiêu đối quang và có loại đồng phân nào.
 - c- Vẽ công thức tú điện, công thức chiếu Fischer, công thức phô cảnh và công thức Newmann .
 - d- Gọi tên các đồng phân đó theo danh pháp D, L; danh pháp R, S và danh pháp Erythro -Threo .
- 5- Vẽ các cấu dạng ghế và thuyền của các chất sau đây:

a- <i>cis</i> -1,2-dimethylcyclohexan	b- <i>trans</i> -1,2-dimethylcyclohexan.
c- <i>cis</i> -1,3-dimethylcyclohexan	d- <i>trans</i> -1,3-dimethylcyclohexan
e- <i>cis</i> -1,4-dimethylcyclohexan	f- <i>trans</i> -1,4-dimethylcyclohexan

Chương 4

KHÁI NIỆM ACID -BASE TRONG HÓA HỮU CƠ

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Trình bày được các quan niệm về acid và base trong hóa hữu cơ.
- Giải thích và so sánh được độ mạnh tương đối tính acid hoặc base của một số hợp chất hữu cơ.
- Nắm được khái niệm acid-base liên quan đến phản ứng của các hợp chất hữu cơ.
- Sử dụng khái niệm acid-base của Bronsted - Lowry và Lewis trong hóa hữu cơ để giải thích về tính acid-base của các chất và cơ chế phản ứng.

NỘI DUNG

1. KHÁI NIỆM ACID - BASE THEO BRONSTED -LOWRY (1923)

Acid là những tiểu phân có khuynh hướng cho proton. Base là những tiểu phân có khuynh hướng nhận proton. Ví dụ có chất HA cho proton H^+ .



Theo phương trình trên thì sự phân ly tạo H^+ là một quá trình thuận nghịch.

HA là acid vì cho proton H^+ . A^- tạo thành gọi là base, vì A^- nhận proton để tạo thành acid HA. Vì vậy có thể gọi HA là **acid liên hợp** của base A^- và A^- là **base liên hợp** của acid HA. Trong bảng 4-1 trình bày một số acid-base liên hợp.

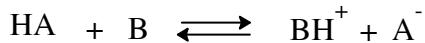
Bảng 4.1. Sự phân ly của cặp acid – base liên hợp

Acid liên hợp	Proton	Base liên hợp
CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
CH_3OH	H^+	CH_3O^-
NH_4^+	H^+	\ddot{NH}_3
$CH_3-\overset{+}{O}-CH_3$	H^+	$CH_3-\ddot{O}-CH_3$

Theo bảng trên khi BH^+ phân ly tạo thành base không có điện tích (-)

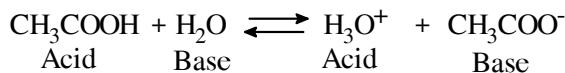


Kết hợp cả 2 trường hợp ta có

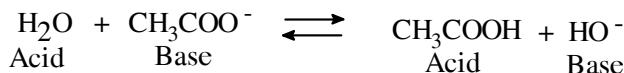


Vậy phản ứng giữa một acid HA và một base B là sự chuyển dịch proton từ acid sang base hay là phản ứng proton hóa. Tính chất của acid hoặc base không phụ thuộc điện tích của tiểu phân. Như vậy có những phân tử acid không mang điện (H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH), có phân tử acid tích điện dương (NH_4^+ , $[\text{CH}_3\text{OCH}_3]\text{H}^+$), có phân tử base mang điện tích âm (CH_3COO^- , CH_3O^-), có phân tử base không có điện tích (NH_3 , CH_3OCH_3).

Acid hòa tan vào nước có sự tương tác acid-base: Nước là dung môi có tính base.



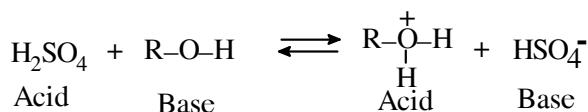
Hoà tan muối của acid hữu cơ vào nước, có sự tương tác acid-base : Nước là dung môi có tính acid.



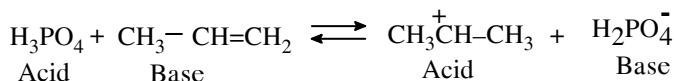
⇒ Nước là một dung môi lưỡng tính phụ thuộc vào tính chất của chất hòa tan.

Một số phản ứng hóa học có xúc tác acid, thực chất là sự tương tác acid - base.

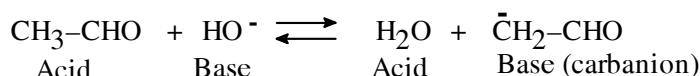
Ví dụ: Phản ứng tạo ether từ alcol có xúc tác acid là sự tương tác acid (H^+) với base (alcol) để tạo chất trung gian không bền trước khi hình thành ether.



Phản ứng cộng hợp nước vào olefin có xúc tác acid cũng là quá trình tương tác acid -base, tạo carbocation trung gian trước lúc tạo thành alcol.

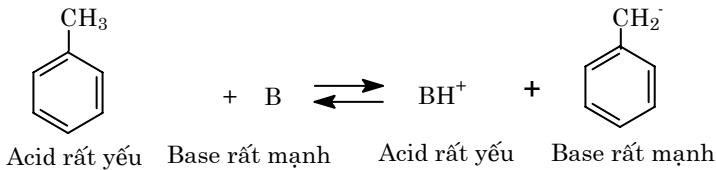


Một số phản ứng có xúc tác base cũng có quá trình tương tác acid-base để tạo carbanion trung gian.



Chú ý: Một acid rất mạnh thì base liên hợp của nó là một base rất yếu.

Một acid rất yếu thì base liên hợp của nó là một base rất mạnh.



HO^- , CH_3O^- là những base mạnh
 H_2O , CH_3OH là những acid yếu

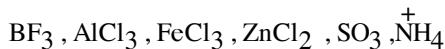
2. KHÁI NIỆM ACID - BASE THEO LEWIS (1923)

Base là phân tử có khả năng cung cấp cặp điện tử (có cặp điện tử không liên kết). Acid là phân tử có nguyên tử mà điện tử ở lớp ngoài cùng chưa đầy đủ (có khả năng kết hợp với cặp điện tử của base).

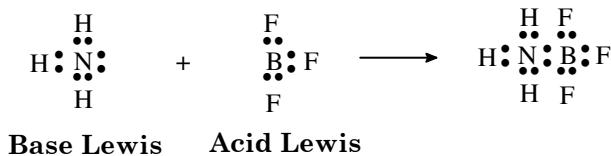
Các chất sau đây là những base Lewis:



Các chất sau đây là acid Lewis:



Acid Lewis có khả năng tạo liên kết cộng trị (liên kết phối trí cũng là một dạng của liên kết cộng trị) với các base Lewis như H_2O , R_2O , NH_3 .

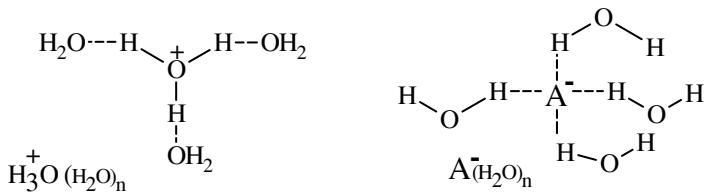


3. HẰNG SỐ CÂN BẰNG ACID - BASE

Acid phân ly trong nước. Các ion bị hydrat hóa (solvat hóa)



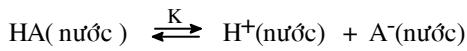
Sự solvat hóa H^+ (nước) và A^- (nước) có thể minh họa:



Bảng 4.2. Giá trị pK_a của một số chất hữu cơ

Hợp chất	Acid liên hợp	pK_a
CH_3CONH_2	$\text{CH}_3-\overset{\overset{+\text{OH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$	0.0
H_2O	$\text{H}_3\overset{+}{\text{O}}$	-1.7
CH_3OH	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$	-2.2
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\overset{+\text{OH}}{\text{O}}$	-3.6
CH_3COOH	$\text{CH}_3-\overset{\overset{+\text{OH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OH}$	-6.0
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3-\overset{\overset{+\text{OH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	-6.5
CH_3CHO	$\text{CH}_3-\overset{\overset{+\text{OH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{H}$	-8.0
CH_3COCl	$\text{CH}_3-\overset{\overset{+\text{OH}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{Cl}$	-9.0
CH_3CN	$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{NH}$	-10.7

Hằng số cân bằng của phản ứng:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$K_a > 1$ thuộc những acid mạnh

$K_a < 10^{-4}$ thuộc những acid yếu

Giá trị K_a rất bé thuộc những acid rất yếu

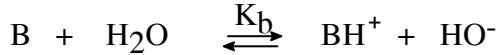
Sử dụng đại lượng $pK_a = -\log K_a$ để đánh giá độ mạnh yếu của acid

pK_a càng bé thì acid càng mạnh và ngược lại

$pK_a < -1$ thuộc acid mạnh.

$pK_a > 3$ thuộc acid yếu.

Tương tự ta có hằng số cân bằng của base.



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{B}]} \text{ vì } [\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

Sử dụng đại lượng $pK_b = -\log K_b$ để đánh giá độ mạnh của base.

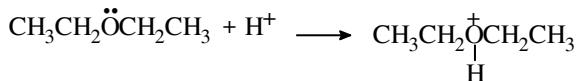
K_b càng lớn thì tính base càng yếu

pK_b càng lớn thì tính base càng mạnh và ngược lại

Bảng 4.3. Ảnh hưởng của các hiệu ứng đến tính acid

Acid	K _a , M	pK _a
CH ₃ COOH	1,8.10 ⁻⁵	4,74
FCH ₂ COOH	2,6.10 ⁻³	2,59
F ₃ CCOOH	0,59	0,23
ClCH ₂ COOH	1,4.10 ⁻³	2,86
Cl ₂ CHCOOH	5,5.10 ⁻²	1,26
Cl ₃ CCOOH	0,23	0,64
BrCH ₂ COOH	1,3.10 ⁻³	2,90
ICH ₂ COOH	6,7.10 ⁻⁴	3,18
HOCH ₂ COOH	1,5.10 ⁻⁴	3,83
CH ₃ OCH ₂ COOH	2,9.10 ⁻⁴	3,54
CH ₂ =CHCH ₂ COOH	4,5.10 ⁻⁵	4,35
HC≡CCH ₂ COOH	4,8.10 ⁻⁴	3,32
CH ₃ CH ₂ COOH	1,3.10 ⁻⁵	4,87
NCCCH ₂ COOH	3,4.10 ⁻³	2,46
C ₆ H ₅ CH ₃ COOH	4,9.10 ⁻⁵	4,31

Chú ý: Tính acid và tính base của một chất là mối quan hệ biện chứng. Một chất có tính acid mạnh thì nó là một base yếu. Một chất có tính base mạnh thì nó là một acid yếu. Ether ethylic C₂H₅OC₂H₅ là một base yếu, vì vậy nó chỉ tác dụng với một số acid mạnh.



4. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH ACID -BASE CỦA CHẤT HỮU CƠ

Cấu trúc điện tử của phân tử ảnh hưởng đến tính acid-base

Các nguyên tử, nhóm nguyên tử gây ảnh hưởng cảm ứng, ảnh hưởng liên hợp, ảnh hưởng siêu liên hợp có ảnh hưởng đến tính acid-base.

Hiệu ứng - I, - C làm cho tính acid của một chất tăng (tính base giảm).

Hiệu ứng + I, + C làm cho tính acid của một chất giảm (tính base tăng).

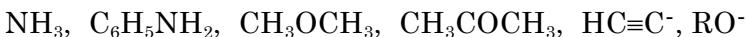
Các số liệu ghi trong bảng 4-3 chứng tỏ điều đó.

BÀI TẬP

1- Viết công thức của các base liên hợp của các acid sau:



2- Viết công thức các acid liên hợp của các base sau:



3- Vì sao AlCl₃, ZnCl₂, NH₄⁺, BF₃ là những acid.

Chương 5

CÁC LOẠI PHẢN ỨNG TRONG HÓA HỮU CƠ VÀ KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Trình bày được các cơ chế phản ứng thường gặp trong hóa hữu cơ.
- Viết và giải thích được các cơ chế phản ứng: thế (S), cộng hợp (A), tách loại (E)

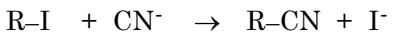
NỘI DUNG

Có nhiều phương pháp phân loại phản ứng trong hóa hữu cơ. Trong giáo trình này các phản ứng được phân loại theo hướng phản ứng. Có các loại phản ứng như sau:

1. CÁC LOẠI PHẢN ỨNG TRONG HÓA HỮU CƠ

1.1. Phản ứng thế (Substitution)

Phản ứng thế (ký hiệu S) là phản ứng trong đó một nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử được thay thế bằng một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác.



A là nhóm bị thế (nhóm đi ra) $A = I^-, Li^+, \dots$

Y là nhóm thế (nhóm đi vào) $Y = CN^-, H^+$

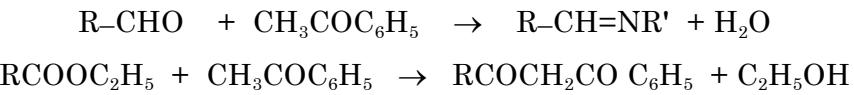
Trong hóa hữu cơ tên gọi của một số phản ứng được liệt kê trong bảng 5-1.

Bảng 5.1. Tên gọi một số phản ứng thế



Nhóm thế Y	Sản phẩm thế R-Y	Tên phản ứng
Halogen X	R-X	Phản ứng halogen hóa
NO ₂	R-NO ₂	Phản ứng nitro hóa
SO ₃ H	R-SO ₃ H	Phản ứng sulfonic hóa.
R'	R-R'	Phản ứng alkyl hóa
Ar	R-Ar	Phản ứng aryl hóa
R'CO	R'CO-R	Phản ứng acyl hóa
CHO	R-CHO	Phản ứng formyl hóa
N=N-Ar	R-N=N-Ar	Phản ứng azo hóa
R'COO	R'COO-R	Phản ứng ester hóa

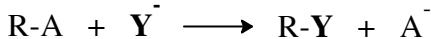
Một số phản ứng thế có kèm theo sự loại nước, alcol, amoniac ...còn gọi là phản ứng ngưng tụ. Ví dụ:



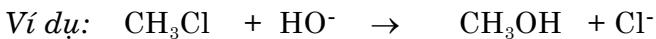
Tuỳ theo cơ chế phản ứng và tác nhân phản ứng, phản ứng thế còn chia thành các loại phản ứng thế khác nhau:

- Phản ứng thế ái nhân.
- Phản ứng thế gốc tự do.
- Phản ứng thế ái điện tử.

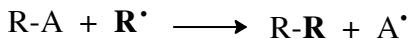
1.1.1. Phản ứng thế ái nhân S_N



Y^- - gọi là tác nhân ái nhân



1.1.2. Phản ứng thế gốc tự do S_R



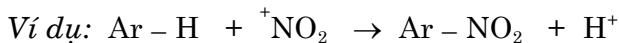
R^\cdot là gốc tự do (những gốc có một điện tử)



1.1.3. Phản ứng thế ái điện tử S_E



E^+ là tác nhân ái điện tử

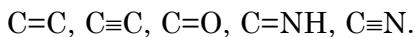


Trong phần cơ chế phản ứng sẽ đề cập về các quá trình xảy ra phản ứng thế.

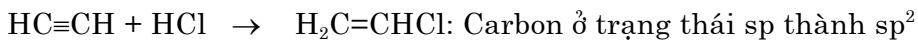
1.2. Phản ứng cộng hợp (Addition)

Phản ứng cộng hợp (ký hiệu Ad) là phản ứng trong đó hai phân tử (hoặc ion) kết hợp với nhau thành một phân tử (hoặc ion) chất mới.

Phản ứng thường xảy ra trong các hợp chất có nối đôi, nối ba:



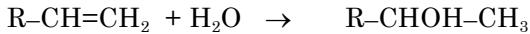
Phản ứng cộng hợp xảy ra có sự thay đổi trạng thái lai hóa của nguyên tử carbon.



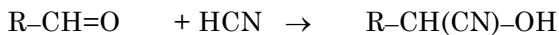
Tùy theo cấu tạo chất phản ứng, người ta chia phản ứng cộng hợp thành các loại:

- Phản ứng cộng hợp ái điện tử P (Ad_E , A_E)
- Phản ứng cộng hợp ái nhân P (Ad_N , A_N)
- Phản ứng cộng hợp gốc P (Ad_R , A_R)

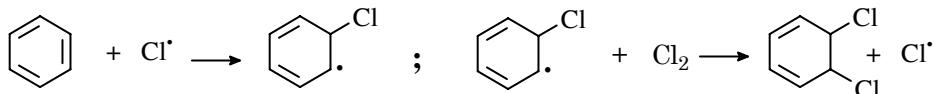
1.2.1. Phản ứng cộng hợp ái điện tử (Ad_E , A_E)



1.2.2. Phản ứng cộng hợp ái nhân (Ad_N , A_N)



1.2.3. Phản ứng cộng hợp gốc (Ad_R , A_R)



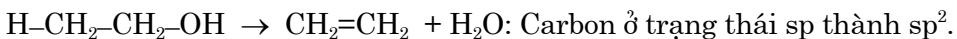
Phản ứng cộng gốc có ánh sáng làm xúc tác là phản ứng dây chuyền.

Phản ứng cộng hợp hydro vào liên kết đôi, ta còn có thể gọi là phản ứng hydro hóa hay phản ứng khử.

1.3. Phản ứng tách loại (Elimination)

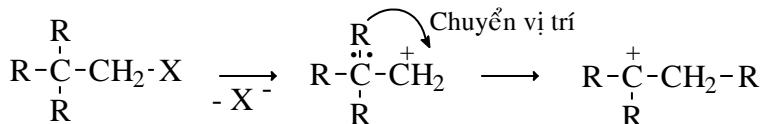
Phản ứng tách loại (ký hiệu E) là phản ứng mà 2 nguyên tử hay nhóm nguyên tử tách ra khỏi phân tử và không có nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào thay thế.

Phản ứng xảy ra có sự thay đổi trạng thái lai hóa của nguyên tử carbon.



1.4. Phản ứng chuyển vị (Rearrangement)

Trong các loại phản ứng đã kể ở trên có lúc có thể xảy ra sự *chuyển vị* làm chuyển chỗ một nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào đó trong phân tử. Phản ứng xảy ra có sự chuyển đổi vị trí trong phân tử gọi là **phản ứng chuyển vị**.



Một số phản ứng thế, tách loại, cộng hợp có thể xem là phản ứng oxy hóa - khử. Vì trong quá trình phản ứng có sự thay đổi số oxy hóa của một hay nhiều nguyên tử trong phân tử. Các phản ứng có sự tăng và giảm số oxy hóa (hay sự nhường và thu điện tử) gọi là **phản ứng oxy-hóa khử**.

2. KHÁI NIỆM VỀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Phương trình hóa học thông thường chỉ trình bày các chất đầu và cuối của hệ phản ứng mà không cho biết quá trình hóa học được thực hiện bằng cách nào và tiến trình diễn biến của phản ứng.

Cơ chế phản ứng hóa học là con đường chi tiết mà hệ các chất phản ứng phải đi qua để tạo ra sản phẩm. Các quá trình phản ánh các bước cơ bản của phản ứng, sự cắt đứt liên kết, sự hình thành liên kết mới, hình thành chất trung gian và phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp); tiến trình lập thể, sự solvat hóa ...

2.1. Cắt đứt liên kết và hình thành các tiểu phân phản ứng

Một liên kết có thể bị cắt đứt theo kiểu **dị ly** hoặc **đồng ly**.

Ví dụ có liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử hoặc hai nhóm nguyên tử A và B:

2.1.1. Sự cắt đứt dị ly

Khi liên kết bị cắt đứt, cặp điện tử liên kết thuộc A hoặc B



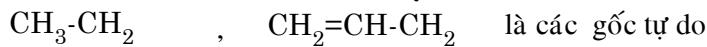
A^+ và B^- là các ion.

- Nếu tiểu phân tạo thành A^+ hoặc B^+ là R^+ thì tiểu phân đó gọi là carbocation.
- Nếu tiểu phân B^- hoặc A^- là R^- thì tiểu phân đó gọi là **carbanion**.

Carbocation và carbanion là những tiểu phân đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng thế, cộng hợp và tách loại.

2.1.2. Sự cắt đứt đồng ly

Khi liên kết bị cắt đứt, cặp điện tử được phân đôi. Trên mỗi tiểu phân mang một điện tử tự do. Các tiểu phân đó gọi là gốc tự do.



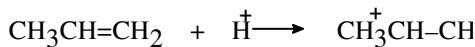
Các gốc tự do tham gia các phản ứng theo cơ chế gốc.

2.1.3. Cấu tạo và tính chất tiểu phân tạo thành khi cắt đứt liên kết

• Carbocation

Carbocation (ký hiệu R^+) là những cation mà trung tâm điện tích dương ở nguyên tử carbon (trên orbital p không có electron - orbital trống).

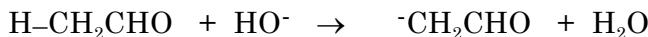
Carbocation được tạo thành khi cắt đứt dị ly liên kết cộng trị hoặc khi cộng hợp proton H^+ vào nối đôi, nối ba.



Carbocation có cấu trúc phẳng. Ba liên kết của carbon C⁺ nằm trong một mặt phẳng. Orbital trống (không có điện tử) có trục đối xứng thẳng góc với mặt phẳng đó.

- *Carbanion*

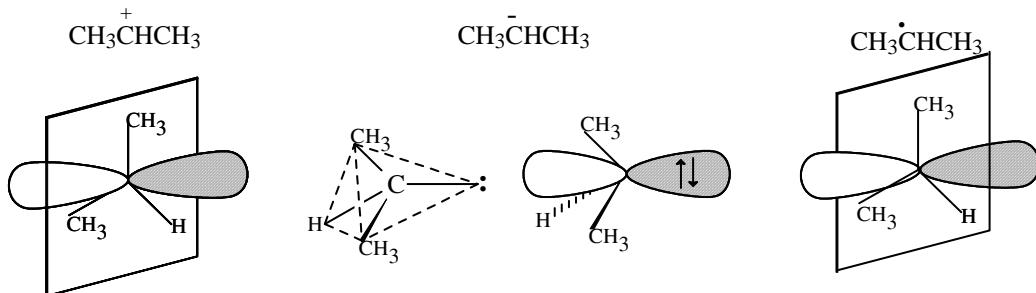
Carbanion (ký hiệu R⁻) là những anion mà điện tích âm (2 điện tử) tập trung chủ yếu ở nguyên tử carbon (trên orbital p có 2 điện tử). Carbanion được tạo thành khi cắt đứt dí ly liên kết cộng hóa trị.



Carbanion có cấu trúc hình tháp, tâm là nguyên tử carbon và 4 đỉnh là 3 nhóm thế và cặp điện tử.

- *Gốc tự do*

Gốc tự do (ký hiệu R[•]) là những tiểu phân có chứa 1 điện tử tự do (không cặp đôi) ở nguyên tử carbon (trên orbital p có 1 điện tử). Gốc tự do được tạo thành do sự cắt đứt đồng ly liên kết cộng trị dưới tác dụng của ánh sáng hoặc nhiệt. Gốc tự do có cấu trúc phẳng. Ba liên kết của carbon C[•] nằm trong một mặt phẳng. Orbital p chứa một điện tử thẳng góc với mặt phẳng đó. Hình 5.1 minh họa trạng thái không gian của carbocation, carbanion và gốc tự do.



Cấu trúc phẳng của carbocation orbital p không có electron

Cấu trúc hình tháp của carbanion orbital p với 2 electron

Cấu trúc phẳng của gốc tự do orbital p với 1 electron

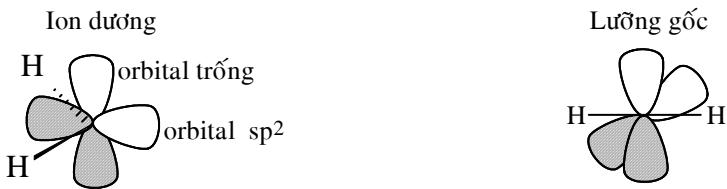
Hình 5.1. Cấu trúc không gian của carbocation, carbanion và gốc tự do.

- *Carben*

Carben ký hiệu RR'C: là tiểu phân có 2 điện tử không liên kết ở lớp ngoài cùng của nguyên tử carbon.

Ví dụ: H₂C: , Cl₂C: , CH₂=CHCH:

Nếu 2 điện tử phân phối trên 2 orbital p, carben ở dạng lưỡng gốc. Nếu 2 điện tử cùng phân phối trên một orbital p, trên carbon có một orbital p trống không có điện tử. Carben có dạng một ion dương đóng vai trò một tác nhân ái điện tử.



Hình 5.2. Cấu trúc của carben H_2^+C : và lưỡng gốc CH_2

- **Độ bền của các tiểu phân**

Độ bền của các tiểu phân phụ thuộc vào cấu trúc điện tử. Mật độ điện tích trên carbocation và carbanion càng giảm thì năng lượng của chúng càng thấp và chúng càng bền (dễ tồn tại trong các quá trình phản ứng).

Các hiệu ứng electron **I**, **C** và **H** làm **giảm mật độ điện tích** có ảnh hưởng quyết định đến độ bền vững của các tiểu phân.

Carbocation bền vững khí điện tích dương được giải tỏa. Các hiệu ứng ${}^+I$ và ${}^+C$ có tác dụng làm cho carbocation bền vững hơn.

Ví dụ: $\text{CH}_3^+ < \text{CH}_3\text{CH}_2^+ < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ < (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ do hiệu ứng ${}^+I$ của CH_3 .

$\text{CH}_3^+ < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+ < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ do hiệu ứng ${}^+C$ của C_6H_5

Carbanion bền vững khi có các nhóm hút điện tử. Hiệu ứng $-I$ và $-C$ làm tăng độ bền của carbanion.

Ví dụ: $\text{CH}_3^- < (\text{CF}_3)_2\text{CH}^- < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^-$

$\text{CH}_3^- \text{CH}_2\text{CH}_2^- < \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^- < (\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}^-$

Các gốc tự do kém bền và có khả năng phản ứng cao. Các nhóm alkyl, aryl làm tăng độ bền. Gốc phenyl C_6H_5^- có khả năng có hiệu ứng ${}^+C$ hoặc $-C$

Ví dụ: $\text{CH}_3\cdot < \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot < (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot < (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$

$\text{CH}_3\cdot < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$

Các nhóm thế có hiệu ứng **I**, **C** và **H** ở vị trí para trong gốc $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\cdot$ làm cho độ bền của gốc tăng lên.

2.2. Tốc độ phản ứng

Tốc độ v của phản ứng $A + B \rightarrow C$ có thể được thể hiện qua phương trình .

$$v = k [A].[B] = k c$$

Trong đó: $c = [A].[B]$

k là hằng số tốc độ phản ứng .

[A],[B] là nồng độ của các chất A và B .

Theo phương trình Arrhenius ta có .

$$k = P.Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

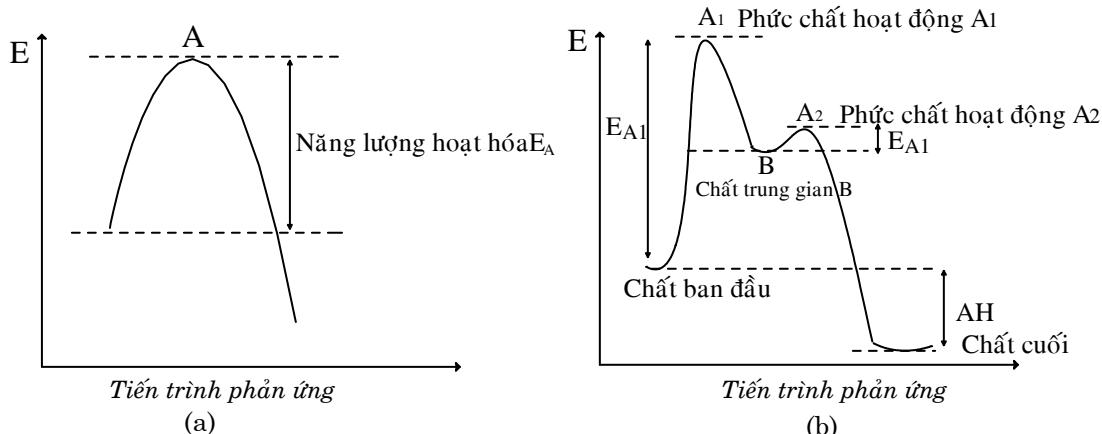
Theo đó thì k tỉ lệ thuận với số va chạm Z . Nhưng không phải tất cả các va chạm đều dẫn đến phản ứng hóa học. Vì vậy cần có một năng lượng tối thiểu E_A gọi là năng lượng hoạt hóa để đưa các phân tử đến "trạng thái kích thích" làm cho các phân tử thành các tiểu phân giàu năng lượng (carbocation, carbanion, gốc tự do).

Để xảy ra phản ứng, số các tiểu phân có năng lượng tối thiểu bằng năng lượng hoạt hóa E_A được xác định bởi định luật phân bố năng lượng Boltzmann. Kết quả là tốc độ phản ứng phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ T . Theo phương trình trên, khi nhiệt độ tăng lên khoảng 10°C thì tốc độ các phản ứng hóa học tăng lên gấp 2 đến 3 lần.

Khi các tiểu phân đủ năng lượng cần thiết thì chỉ có những va chạm của các tiểu phân ở những vị trí không gian thích hợp mới làm cho phản ứng xảy ra. Trị số k thực nghiệm thường nhỏ hơn rất nhiều so với giá trị tính toán được từ E_A , T và Z . Giá trị k lý thuyết và k thực nghiệm khác nhau bởi một đại lượng P . Đại lượng P được gọi là hệ số không gian hay là hệ số xác suất.

Khi nghiên cứu về cơ chế phản ứng, tốc độ phản ứng còn được tính toán theo lý thuyết *phức chất hoạt động* (hay còn gọi là *trạng thái chuyển tiếp*) để giải thích các trạng thái động học của phản ứng.

Lý thuyết này giả thiết rằng trên bước đường đến sản phẩm cuối cùng, các phân tử tham gia phản ứng hợp lại với nhau thành một *phức chất hoạt động* (hay là *trạng thái chuyển tiếp*). *Trạng thái chuyển tiếp* được đặc trưng bằng một cực đại năng lượng (điểm A trong hình 5-3a) của các phân tử tham gia phản ứng. Phức chất hoạt động không phải là một chất trung gian vì nó không có cực tiểu năng lượng. Cực tiểu năng lượng của chất trung gian trình bày trên hình 5-3b (điểm B).



Hình 5.3. Giản đồ năng lượng và tiến trình phản ứng

Có thể xem năng lượng hoạt hóa E_A tương đương với entanpi hoạt hóa ΔH^\ddagger . Mức độ trật tự không gian ở trạng thái chuyển tiếp được đặc trưng bởi đại lượng Entropi ΔS^\ddagger hoạt hóa. Giá trị ΔS^\ddagger hoạt hóa của trạng thái chuyển tiếp càng âm sẽ phản ánh mức độ các chất phản ứng tương tác đa phân tử hay đơn phân tử. Biết giá trị ΔS^\ddagger và ΔH^\ddagger tức là biết được tiến trình về cơ chế phản ứng xảy ra.

Thực tế không phải năng lượng hoạt hóa E_A mà là năng lượng tự do ΔF^\ddagger hoạt hóa mới là yếu tố quyết định để chuyển phân tử từ trạng thái đầu lên trạng thái chuyển tiếp.

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

2.3. Cơ chế phản ứng thế

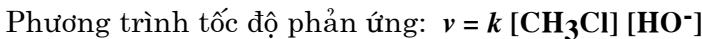
2.3.1. Cơ chế phản ứng thế ái nhân

Phản ứng thế ái nhân xảy ra theo 2 cơ chế chính.

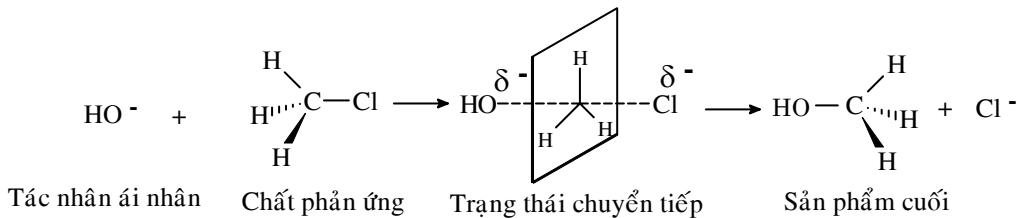
Cơ chế lưỡng phân tử S_{N2} và cơ chế đơn phân tử S_{N1} .

- Cơ chế S_{N2}

Cơ chế lưỡng phân tử S_{N2} thể hiện trong phương trình tốc độ phản ứng có nồng độ của 2 chất phản ứng. Phản ứng xảy ra một giai đoạn và có trạng thái chuyển tiếp giữa chất phản ứng và tác nhân ái nhân Y^- .



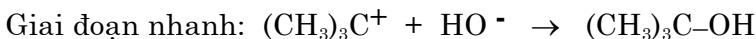
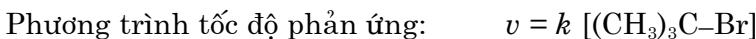
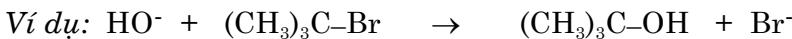
Trạng thái chuyển tiếp:



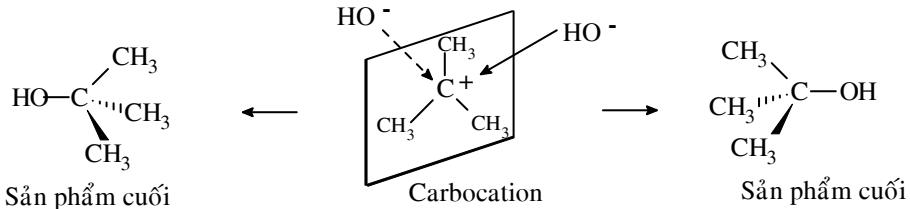
Ở trạng thái chuyển tiếp liên kết cũ sắp bị cắt đứt và liên kết mới sắp tạo thành. Tác nhân ái nhân HO^- (tổng quát Y^-) tấn công vào carbon từ phía sau của Cl (nhóm đi ra X). Sản phẩm của phản ứng có thay đổi cấu hình. Nếu chất phản ứng ban đầu có cấu hình R thì sản phẩm phản ứng sẽ có cấu hình S và ngược lại.

- Cơ chế S_{N1}

Xảy ra theo 2 giai đoạn. Giai đoạn chậm là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Trong phương trình tốc độ phản ứng chỉ có nồng độ của chất phản ứng. Giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn tạo ra carbocation trung gian R^+ .



Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} có sự racemic hóa. Có sự racemic hóa vì carbocation R^+ tạo ra ở giai đoạn chậm có cấu trúc phẳng và tác nhân ái nhân HO^- tấn công vào carbon về 2 phía của mặt phẳng với khả năng như nhau. Vì vậy có 2 sản phẩm với cấu hình ngược nhau đã được tạo thành và có sự racemic hóa. Có thể minh họa quá trình lập thể như sau:



Phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} , có carbocation R^+ hình thành nên khả năng có sự chuyển vị và tạo thành sản phụ là thế hoặc tách loại (xem thêm ở phần alcol).

Các tác nhân ái nhân Y^- trong phản thế ái nhân có thể là anion (HO^- , Cl^- , Br^- , I^-), carbanion ($-CH_2CHO \dots$), các tiểu phân có cặp điện tử liên kết (anion $CH_3O^- \dots$), hoặc các phân tử có cặp điện tử không liên kết ($NH_3 \dots$)

Chú ý: Tính base của Y^- càng mạnh thì tính ái nhân của Y^- càng mạnh.

Ngược lại tính ái nhân của Y^- mạnh không nhất thiết nó là một base mạnh.

Ví dụ: HO^- là một base mạnh đồng thời HO^- cũng là một tác nhân ái nhân mạnh.

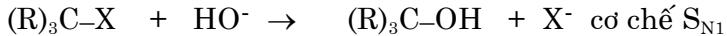
Ngược lại ion I^- là một base rất yếu nhưng nó là một tác nhân ái nhân mạnh.

Cơ chế phản ứng thế S_{N1} xảy ra có tính chất ion giữa tác nhân ái nhân Y^- và carbocation R^+ (hình thành ở giai đoạn chậm).

Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc nhất RCH_2-X phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế S_{N2}



Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc ba $(R)_3C-X$ phản ứng chủ yếu xảy ra theo cơ chế S_{N1}



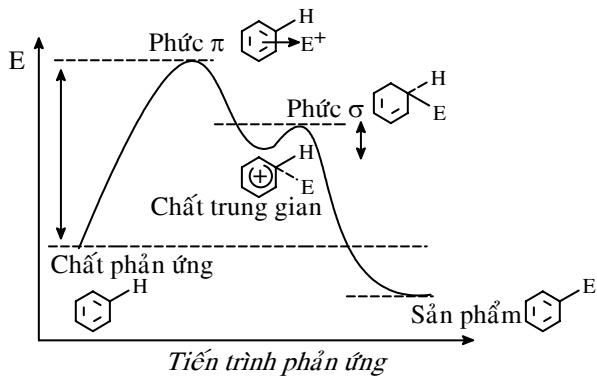
Phản ứng thế nhóm X trong phân tử $R-X$ và tác nhân ái nhân Y^- , nếu X gắn trực tiếp với carbon bậc hai $(R)_2CH-X$ phản ứng xảy ra theo cơ chế S_{N1} hoặc S_{N1} phụ thuộc vào các yếu tố cấu trúc hoặc dung môi.



Dung môi có ảnh hưởng đến cơ chế phản ứng. Dung môi phân cực làm cho phản ứng ưu tiên xảy ra theo cơ chế S_{N1} . Dung môi không hoặc ít phân cực làm cho phản ứng ưu tiên xảy ra theo cơ chế S_{N2} .

2.3.2. Cơ chế phản ứng thế ái điện tử S_E

Phản ứng thế ái điện tử chủ yếu xảy ra ở các hợp chất của hydrocarbon thơm và dị vòng thơm (xem thêm ở phần hydrocarbon thơm và dị vòng). Tác nhân ái điện tử Y^+ là những tác nhân mang điện tích dương ($^+NO_2$, Br^+) hoặc phân tử thiếu điện tử (SO_3 , CO_2 ...). Chất phản ứng là những hợp chất vòng có cấu trúc thơm Ar -H (phù hợp với công thức Hückel).

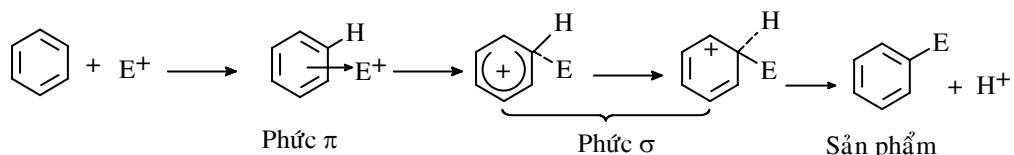


Hình 5.4: Các quá trình của phản ứng thế ái điện tử

Phản ứng thế ái điện tử xảy ra qua nhiều giai đoạn.

- Giai đoạn tương tác giữa E^+ và Ar -H để tạo phức π .
 - Giai đoạn chuyển phức π để hình thành phức σ .
 - Giai đoạn tạo sản phẩm cuối cùng.

Thực tế trong phản ứng thế ái điện tử thường có vai trò của xúc tác (xem phần hydrocarbon thơm).



Từ chất phản ứng ban đầu đến sản phẩm cuối đã trải qua sự hình thành các phức hoạt động (trạng thái chuyển tiếp ứng với các cực đại năng lượng trên giản đồ năng lượng (hình 5-4).

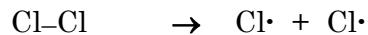
2.3.3. Cơ chế phản ứng thế gốc tự do S_P

Phản ứng thế theo cơ chế gốc là phản ứng dây chuyền có ba giai đoạn:

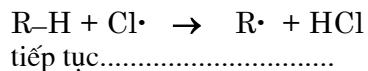
- Giai đoạn khơi mào.
 - Giai đoạn phát triển mạch và tạo sản phẩm.
 - Giai đoạn tắt mạch và kết thúc phản ứng .

Ví dụ: Phản ứng clor hóa alkan xảy ra như sau .

Giai đoạn khơi mào:



Giai đoạn phát triển mạch:



Giai đoạn tắt mạch và kết thúc phản ứng: $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R}-\text{R}$
 $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CL}-\text{CL}$

Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn phát triển mạch .

Gốc tự do có cấu trúc phẳng, phân tử Cl_2 tấn công từ 2 phía của mặt phẳng (tương tự cơ chế thế $\text{S}_{\text{N}1}$) vì vậy sản phẩm phản ứng dẫn đến sự racemic hóa.

2.4. Cơ chế phản ứng cộng hợp (ký hiệu Ad)

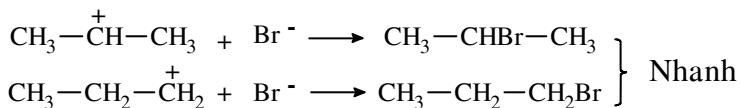
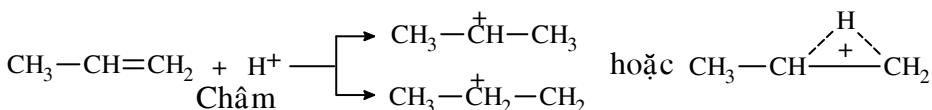
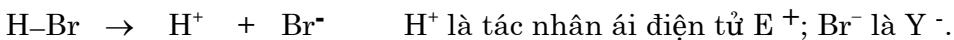
2.4.1. Cơ chế phản ứng cộng hợp ái điện tử Ad_E

Phản ứng cộng hợp xảy ra giữ phân tử E-Y và chất phản ứng có liên kết đôi C=C và liên kết ba C≡C là phản ứng cộng hợp ái điện tử có các giai đoạn:

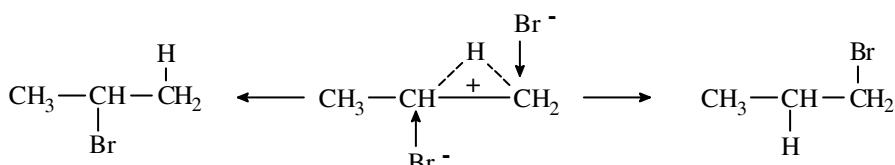
- Giai đoạn tạo tác nhân ái điện tử E^+ và anion Y⁻ từ phân tử E - Y
- Tương tác của E^+ với chất phản ứng có nối đôi, ba tạo thành carbocation R⁺
- Tương tác giữa carbocation R⁺ và Y⁻ và tạo thành sản phẩm cộng hợp.

Tương tác của E^+ với chất phản ứng có nối đôi, ba tạo thành carbocation R⁺ xảy ra chậm nên nó là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

Ví dụ: Phản ứng cộng hợp của HBr vào propylen $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ xảy ra như sau:



Carbocation tạo thành là vòng tam giác cấu tạo phẳng. Mật độ điện tích dương trên hai nguyên tử carbon là như nhau. Y⁻ (Br⁻) tấn công về hai phía của mặt phẳng với xác suất như nhau. Vì vậy cùng lúc hai sản phẩm cộng hợp được tạo thành. Giải thích điều đó theo sơ đồ dưới đây:



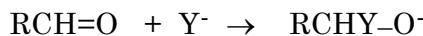
Dung môi và cấu tạo phân tử E –Y có ảnh hưởng quyết định đến sự hình thành tác nhân ái điện tử E^+ .

2.4.2. Cơ chế phản ứng cộng hợp ái nhân

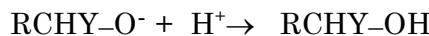
Phản ứng cộng hợp ái nhân thường xảy ra giữa tác nhân ái nhân Y⁻ với các hợp chất có nối đôi C=O, C=N⁻ ...

Phản ứng có các giai đoạn như sau:

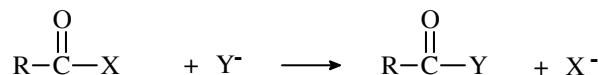
- Sự tương tác giữa tác nhân ái nhân Y⁻ vào trung tâm mang điện tích dương của carbon trong nhóm carbonyl ($C=O \leftrightarrow ^+C - O^-$) để tạo thành ion mang điện tích âm trên oxy.



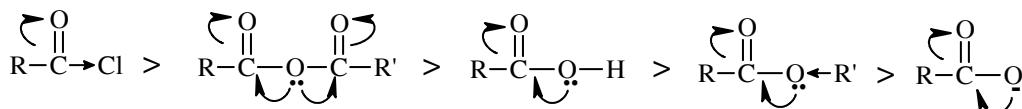
- Ion âm tạo thành sẽ kết hợp ion dương (H^+) để tạo thành sản phẩm cuối cùng.



Nhiều hợp chất có chứa nhóm chức carbonyl tham gia phản ứng cộng hợp ái nhân và đồng thời kèm theo sự tách loại. Có thể xem loại phản ứng này như là một loại phản ứng thế hoặc "phản ứng cộng và tách"



Điện tích dương trên nguyên tử carbon của C=O càng lớn thì khả năng phản ứng càng cao. Thay X bằng nhóm thế có ảnh hưởng điện tử thì khả năng phản ứng thay đổi.



2.5. Cơ chế phản ứng tách loại (ký hiệu E)

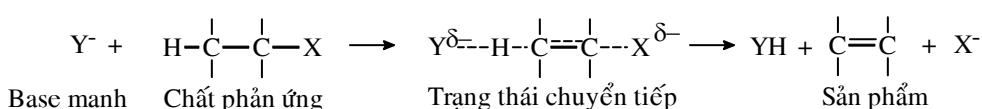
Phản ứng tách loại tạo liên kết đôi xảy ra theo 2 cơ chế: cơ chế **lưỡng phân tử E_2** và cơ chế **đơn phân tử E_1** .

2.5.1. Cơ chế tách loại E_2

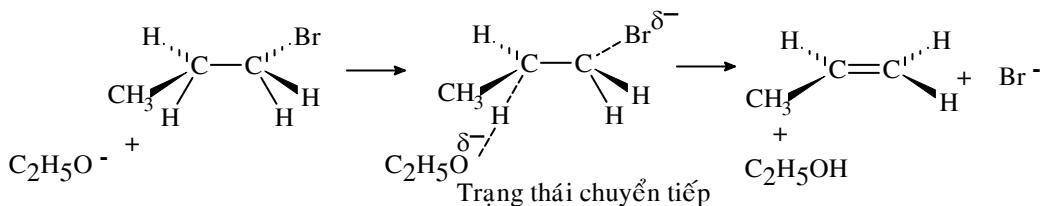
Phản ứng xảy ra theo các giai đoạn.

- Tương tác giữa một base mạnh với chất phản ứng hình thành trạng thái chuyển tiếp.
- Sự tách loại xảy ra và tạo sản phẩm có liên kết đôi.

Tổng quát:

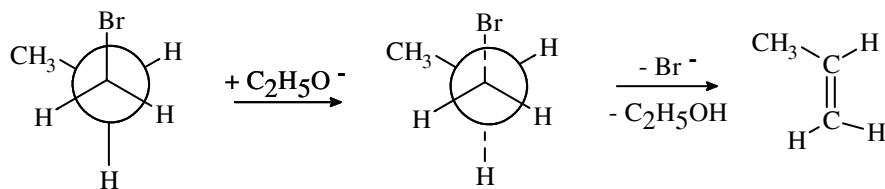


Ví dụ: Phản ứng tách loại HBr từ ethylbromid dưới tác dụng của $C_2H_5O^-$ là một base mạnh để tạo thành ethylen có cơ chế như sau:



Điều kiện về hóa lập thể cho cơ chế E_2 xảy ra khi 4 trung tâm phản ứng ($H - C - C - Br$) ở trên một mặt phẳng. H và Br ở vị trí *trans* với nhau (vị trí *anti*).

Minh họa cơ chế theo cách biểu diễn hình chiếu Newman:

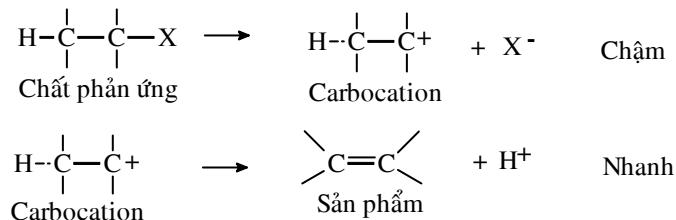


2.5.2. Cơ chế tách loại E_1

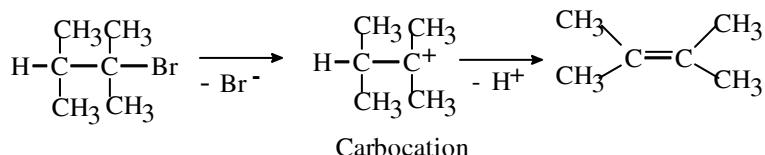
Phản ứng xảy ra theo 2 giai đoạn.

- Chất phản ứng tạo carbocation R^+ là giai đoạn chậm.
- Tách H^+ và tạo nối đôi là giai đoạn nhanh.

Tổng quát:



Ví dụ: Tách HBr khỏi 2-Brom-2,3-dimethylbutan.



Các phản ứng có sự cạnh tranh lẫn nhau. Khi tiến hành phản ứng thế thường kèm theo phản ứng tách loại. Các điều kiện như dung môi, nồng độ, nhiệt độ có ảnh hưởng đáng kể đến cơ chế phản ứng.

Chương 6

CÁC PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC VÀ VẬT LÝ XÁC ĐỊNH CẤU TẠO CHẤT HỮU CƠ

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Hiểu và biết cách sử dụng các phương pháp hóa học và vật lý để xác định cấu trúc của phân tử
- Ứng dụng của quang phổ tử ngoại, hồng ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân trong việc xác định cấu trúc phân tử.

NỘI DUNG

Một chất hữu cơ được ứng dụng trong thực tế phải bảo đảm độ tinh khiết, phải thỏa mãn về thành phần các nguyên tố hóa học và công thức cấu tạo. Xác định công thức cấu tạo của một chất hữu cơ tách/chiết được từ nguồn gốc thiên nhiên hay tổng hợp được là công việc rất cần thiết và quan trọng trong hóa hữu cơ. Có thể xác định cấu tạo chất hữu cơ bằng phương pháp hóa học hay vật lý.

1. PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Ứng dụng phương pháp hóa học để xác định công thức phân tử và nhóm chức hóa học bằng các phản ứng đặc trưng.

1.1. Định tính và định lượng nguyên tố

Định tính và định lượng các chất hữu cơ là xác định sự hiện diện các nguyên tố và thành phần định lượng của các nguyên tố trong một chất hữu cơ.

1.1.1. Định tính các nguyên tố và nhóm chức

Để xác định sự có mặt các nguyên tố có trong chất hữu cơ, thường tiến hành vô cơ hóa, nghĩa là chuyển các nguyên tố về dạng ion và dùng các phản ứng định tính để xác định các ion đó.

Ví dụ: Vô cơ hóa hợp chất hữu cơ thì carbon sẽ chuyển thành CO_2 hoặc CO_3^{2-} , nguyên tử halogen (X) chuyển thành X^- , nguyên tử N chuyển thành CN^- ... Dùng các phản ứng định tính đặc trưng để xác định các ion CO_3^{2-} , ion X^- , ion CN^- .

Định tính các nhóm chức bằng các phản ứng đặc trưng. Ví dụ: Chức OH alcol tác dụng với natri có hydro thoát ra. Chức aldehyd cho phản ứng tráng gương với thuốc thử Tollens...

Ngày nay có các phương pháp vật lý để xác định các nhóm chức một cách nhanh chóng và chính xác.

1.1.2. Định lượng các nguyên tố

Xác định thành phần phần trăm về khối lượng các nguyên tố trong chất hữu cơ theo 2 phương pháp chủ yếu sau:

- *Phương pháp Dumas*

Định lượng các nguyên tố C, H, N, S và halogen có trong các chất hữu cơ.

Nguyên tắc: Đốt cháy chất hữu cơ bằng một luồng khí oxy. Các nguyên tố chuyển thành CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 , X_2 . Hấp thu các khí sinh ra vào các chất thích hợp. Xác định khối lượng các khí đó và suy ra thành phần phần trăm các nguyên tố có trong hợp chất hữu cơ. Ngày nay có các máy móc tinh vi để định lượng chính xác các nguyên tố.

- *Phương pháp Kjendall*

Ứng dụng phương pháp Kjendall để định lượng nguyên tố nitơ có trong các chất hữu cơ. Phương pháp này rất phổ biến để xác định nitơ trong các chất amin và acid amin. Nguyên tắc của phương pháp Kjendall là chuyển nitơ về dạng NH_3 hay NH_4^+ sau đó dùng phương pháp chuẩn độ xác định hàm lượng NH_3 hay NH_4^+ và suy ra thành phần phần trăm của nitơ có trong chất hữu cơ.

2. PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ

Ứng dụng các phương pháp vật lý để xác định các tiêu chuẩn về độ tinh khiết và xác định các nhóm chức, các liên kết có trong hợp chất hữu cơ.

2.1. Các tiêu chuẩn vật lý

2.1.1. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi

- *Nhiệt độ nóng chảy*

Các chất hữu cơ dạng rắn tinh khiết có nhiệt độ nóng chảy xác định. Nhiệt độ nóng chảy của một chất là nhiệt độ mà tướng rắn và tướng lỏng nóng chảy của chất đó ở trạng thái cân bằng với nhau. Nhiệt độ mà tất cả các tinh thể đều nóng chảy được coi là điểm kết thúc của khoảng nhiệt độ nóng chảy.

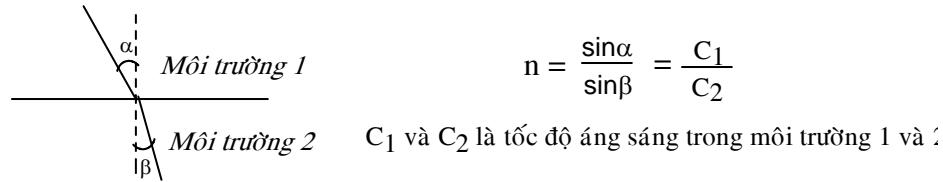
- *Nhiệt độ sôi*

Chất hữu cơ lỏng tinh khiết được đặc trưng bằng nhiệt độ sôi. Nhiệt độ sôi của một chất là nhiệt độ mà tại đó chất lỏng biến thành hơi. Tướng lỏng và tướng hơi ở trạng thái cân bằng. Nhiệt độ sôi của chất lỏng phụ thuộc vào áp suất. Chất lỏng tinh khiết luôn có nhiệt độ sôi xác định.

Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi là những tiêu chuẩn xác định độ tinh khiết của chất rắn hoặc chất lỏng.

2.1.2. Chỉ số khúc xạ

Chỉ số khúc xạ là một tiêu chuẩn để đánh giá độ tinh khiết của chất lỏng. Theo định luật Snellius, nếu ánh sáng đơn sắc bị khúc xạ tại bề mặt ranh giới giữa hai môi trường ta có:



Thường người ta lấy không khí làm môi trường so sánh. Chỉ số khúc xạ phụ thuộc vào nồng độ, nhiệt độ và bước sóng của ánh sáng.

2.2. Các phương pháp sắc ký

Sử dụng các phương pháp sắc ký để tách riêng các chất trong hỗn hợp và còn dùng phương pháp sắc ký để xác định độ tinh khiết của một chất.

Sắc ký là một phương pháp vật lý dùng để tách các thành phần ra khỏi hỗn hợp bằng cách phân bố chúng thành 2 pha: một pha có bề mặt rộng gọi là pha cố định và pha kia là một chất lỏng hoặc chất khí gọi là pha di động, di chuyển đi qua pha cố định. Có 2 loại sắc ký: sắc ký lỏng và sắc ký khí.

2.2.1. Sắc ký lỏng

Sắc ký lỏng là phương pháp sắc ký dùng chất lỏng làm pha di động. Trong sắc ký lỏng có các kỹ thuật:

- **Sắc ký giấy:** Pha tĩnh (pha cố định) là giấy.
 - **Sắc ký lớp mỏng:** Pha tĩnh là một lớp mỏng chất hấp phụ được tráng bằng phẳng và đều đặn trên một tấm kính hoặc kim loại.
 - **Sắc ký cột:** Pha tĩnh là chất rắn được nhồi thành cột. Trong kỹ thuật sắc ký cột, tùy theo bản chất của chất rắn làm cột còn được chia thành:
 - + **Cột cổ điển:** Cột đơn giản với chất hấp phụ thông thường vô cơ hoặc hữu cơ.
 - + **Cột trao đổi ion:** Cột là chất trao đổi ion âm (anion) hoặc dương (cation).
 - + **Cột gel hoặc lọc gel (gel filtration):** Pha cố định là một loại gel tổng hợp có lỗ xốp xác định dùng để lọc các chất có kích thước phân tử khác nhau.
- **Sắc ký lỏng cao áp (high pressure liquid chromatography) còn gọi là sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC (high performance liquid chromatography).**

2.2.1. Sắc ký khí

Sắc ký khí là phương pháp sắc ký dùng chất khí làm pha di động. Dựa vào pha cố định, còn chia ra:

- **Sắc ký khí -rắn:** Pha cố định là chất rắn.
- **Sắc ký khí -lỏng:** Pha cố định là chất lỏng.

2.3. Các phương pháp phổ

Khi một chất hữu cơ hấp thụ năng lượng bức xạ điện từ thì phân tử có thể trải qua nhiều dạng kích thích. Các kích thích có thể là kích thích chuyển dịch điện tử, kích thích quay, kích thích làm thay đổi spin hạt nhân nguyên tử, kích thích làm biến dạng liên kết, nếu năng lượng cao có thể gây ion hóa phân tử.

Bảng 6.1: Vùng bức xạ điện từ

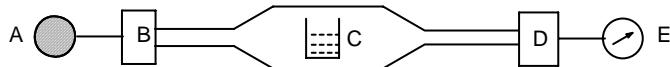
Vùng phổ điện từ	Độ dài sóng	Năng lượng kích thích	Dạng kích thích
Bức xạ gama, tia X Và tia vũ trụ	< 100 nm	> 286 Kcal	
- Tia tử ngoại Xa (vùng chân không) Gần (vùng thạch anh)	100-200 nm 200-300 nm	286 - 143 Kcal 143 - 82 Kcal	Điện tử Điện tử
- Khả kiến	350-800nm	82 - 86 Kcal	Điện tử
- Hồng ngoại Hồng ngoại gần Hồng ngoại Hồng ngoại xa	0,8-2,0 μm 2-16,0 μm 16,0-300 μm	36 - 14,3 Kcal 14,3 - 1,8 Kcal 1,8 - 0,1 Kcal	Biến dạng liên kết -nt- -nt-
- Vi sóng	cm	10^{-4} Kcal	Quay
- Tần số radio	mét	10^{-6} Kcal	Thay đổi spin hạt nhân

Mỗi dạng kích thích đều cần đến một năng lượng nhất định và sự hấp thụ tương ứng với mỗi mức năng lượng sẽ xảy ra ở mỗi vùng khác nhau trên phổ điện tử.

Bảng 6-1 liệt kê vùng phổ electron, độ dài sóng, năng lượng kích thích và dạng kích thích khi chiếu bức xạ vào chất hữu cơ.

Nếu chúng ta vẽ đồ thị phụ thuộc của năng lượng bức xạ được truyền qua với tần số (v), số sóng (v), bước sóng (λ), chúng ta nhận được một phổ hấp thụ. Các phân tử hữu cơ có cấu tạo khác nhau thì có phổ hấp thụ khác nhau. Vì vậy quang phổ hấp thụ là phương pháp xác định cấu trúc phân tử rất chính xác và hiệu quả.

Ghi những phổ hấp thụ được tiến hành bằng những thiết bị (máy quang phổ) gồm có những bộ phận chủ yếu là nguồn bức xạ A, một cuvet đo B để đựng chất khảo sát, một máy đơn sắc C (cách tử hay lăng kính) và một thiết bị phát hiện bức xạ D với máy ghi các tín hiệu đã được phóng đại E.



Hình 6.1: Sơ đồ một quang phổ kế

Tùy thuộc vào vị trí tần số hấp thụ trong dải tần số của bức xạ điện từ mà ta gọi chúng là quang phổ Ronghen, quang phổ electron, quang phổ hồng ngoại hay quang phổ vi sóng. Ngày nay quang phổ tử ngoại (UV), quang phổ hồng ngoại (IR), quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và khối phổ là những phương tiện quan trọng và chính xác để xác định cấu tạo các chất hữu cơ.

2.3.1. Quang phổ tử ngoại (UV)

Sự hấp thụ trong vùng tử ngoại và khả kiến phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của phân tử. Sự hấp thụ ấy gây ra sự chuyển dịch các điện tử từ orbital cơ bản lên orbital có năng lượng cao hơn ở trạng thái kích thích.

Phổ tử ngoại chỉ áp dụng để xác định cấu trúc của phân tử có hệ thống liên kết π - π và p - π . Trên phổ tử ngoại các vị trí băng (hay còn gọi là dải) hấp thụ được đo bằng độ dài sóng λ (lam-đa).

Đơn vị độ dài sóng trong vùng tử ngoại thường được biểu thị bằng nanomet ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{cm}$). Cường độ hấp thụ được biểu thị bằng độ hấp thụ phân tử ϵ_{\max} hoặc $\log \epsilon_{\max}$. Sự hấp thụ có nhiều ứng dụng trong quang phổ tử ngoại là trong vùng từ 200 - 380 nm, gọi là vùng tử ngoại gần.

Năng lượng của một phân tử là tổng các năng lượng electron, năng lượng dao động và năng lượng quay của chúng. Độ lớn các năng lượng này giảm theo thứ tự:

Năng lượng điện tử > Năng lượng dao động > Năng lượng quay

Năng lượng hấp thụ trong vùng tử ngoại gây ra sự biến đổi năng lượng electron, do sự chuyển dịch điện tử hóa trị trong phân tử từ orbital trong trạng thái cơ bản (thường là orbital p không liên kết hoặc orbital π liên kết) lên orbital có năng lượng cao hơn (orbital phản liên kết π^* hoặc σ^*).

Bảng 6.2: Trình bày cấu trúc điện tử và sự chuyển dịch của chúng trong một số hợp chất hữu cơ.

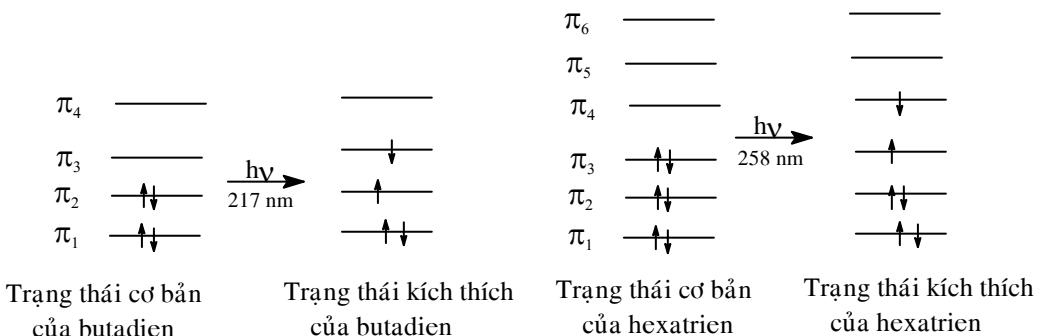
Cấu trúc electron	Hợp chất	Chuyển dịch electron	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Băng hấp thụ
σ	Etan	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	-	-
n	H_2O Methanol	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \sigma^*$	167 183	7.000 500	-
π	Ethylen Acetylen	$\pi \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	165 173	10.000 6.000	-
π và n	Aceton	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$	150 188 279	- 1.860 15	- - R
π - π	1,3-Butadien	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21.000	K
π và n	Acrolein	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11.500	K
π thơm	Benzen	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm $\pi \rightarrow \pi^*$ thơm $\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	180 200 255	60.000 8.000 215	E ₁ E ₂ B
π - σ	Toluen	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm $\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	208 262	2.460 174	E ₂ B
π -n thơm	Phenol	$\pi \rightarrow \pi^*$ thơm $\pi \rightarrow \pi^*$ thơm	210 270	6.200 1.450	E ₂ B

Một số thuật ngữ thường dùng trong quang phổ tử ngoại:

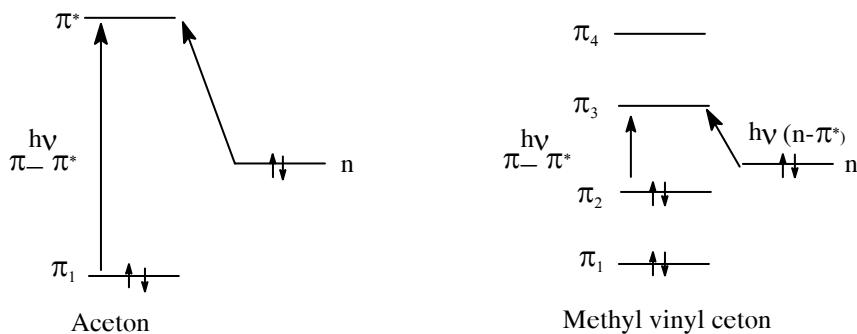
- Nhóm mang màu (Chromophore): là những nhóm không no gây ra hấp thụ điện tử. Các nhóm nhóm mang màu có: C=C, C=O, NO₂.
 - Nhóm tăng màu (Auxochrome): là những nhóm chức no hoặc có điện tử p không liên kết. Các nhóm chức này có tác dụng kéo dài hệ thống liên hợp. Khi gắn các nhóm này với nhóm mang màu thì ảnh hưởng đến độ dài sóng hấp thụ và cường độ hấp thụ.

Các nhóm tăng màu thường gặp: -OH, -NH₂, -Cl

- *Hypocromic* (Hypochromic): là sự tăng cường độ hấp thụ.
 - *Hypocromic* (Hypochromic): là sự giảm cường độ hấp thụ.
 - *Chuyển vị hướng hồng* hay *chuyển vị bathocromic* (Bathocromic shift): là sự chuyển dịch băng hấp thụ sang bước sóng dài hơn do có các nhóm thế hoặc ảnh hưởng của dung môi.
 - *Chuyển vị hướng lam* hay *chuyển vị hypsochromic* (Hypsochromic shift): là sự chuyển dịch băng hấp thụ sang bước sóng ngắn hơn do các nhóm thế hoặc dung môi. Có thể trình bày sự chuyển dịch điện tử trong một số hợp chất như sau:
 - + Sự chuyển đổi điện tử của phân tử butadien và hexatrien được mô tả theo mô hình dưới đây:



+ Sự chuyển dịch điện tử của phân tử aceton và methylvinylketon:



- Hấp thụ đặc trưng của một số nhóm chức hữu cơ.
- + Các hợp chất no chỉ có liên kết σ hoặc electron không liên kết (n hoặc p) không cho các băng hấp thụ trong vòng tử ngoại gần. Vì vậy alcol thường được dùng làm môi trong việc đo quang phổ tử ngoại.
- + Các hợp chất hữu cơ chứa nhóm chức có liên kết π ($C=C$, $C=N-$, $C=O$, $N=O$, $S=O$) thường có các băng hấp thụ đặc trưng trên phổ tử ngoại. Các nhóm chức này gọi là nhóm mang màu.

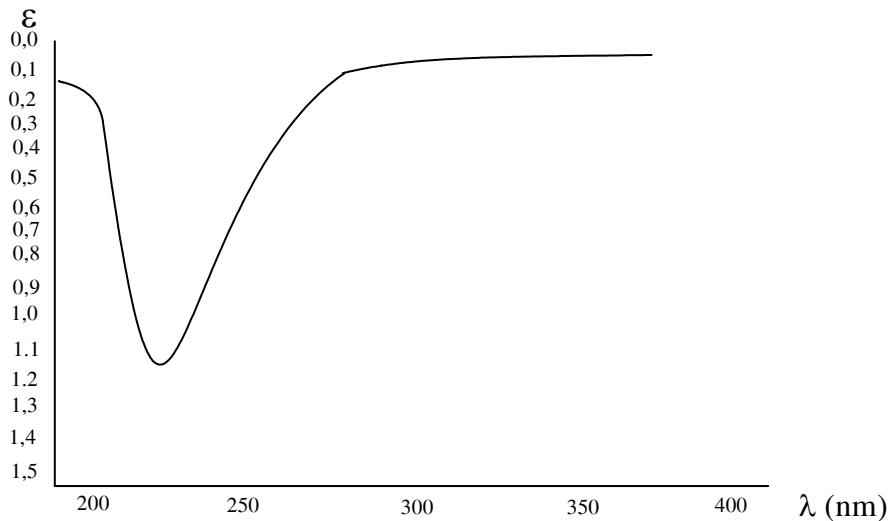
Bảng 6.3: Độ dài sóng và chuyển dịch điện tử các nhóm mang màu

Nhóm mang màu	Cấu tạo	Ví dụ	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	Chuyển dịch electron
Ethylenic	$RCH=CHR$	$CH_2=CH_2$	165	15.00	$\pi - \pi^*$
			193	10.00	$\pi - \pi^*$
Acetylenic	$RC\equiv CR$	$CH\equiv CH$	173	6.000	$\pi - \pi^*$
Carbonyl	$RR_1C=O$	CH_3COCH_3	188	900	$\pi - \pi^*$
			279	15	$n - \pi^*$
	$RCH=O$	CH_3CHO	290	16	$n - \pi^*$
Carboxyl	$RCOOH$	CH_3COOH	204	60	$n - \pi^*$
Amid	$RCONH_2$	CH_3CONH_2	208	-	$n - \pi^*$
Azometin	$C=N-$	$(CH_3)_2C=N-OH$	190	5.000	$\pi - \pi^*$
Nitril	$-C\equiv N$	$CH_3C\equiv N$	160	-	$\pi - \pi^*$
Azo	$-N=N-$	$CH_2-N=N$	347	4.500	$n - \pi^*$
Nitroso	$-N=O$	$C_4H_9-N=O$	300	100	
Nitrat	$-ONO_2$	$C_2H_5ONO_2$	270	12	$n - \pi^*$
Nitrit	$-ONO$	$C_5H_{11}NO$	218	1.120	$\pi - \pi^*$
Nitro	$-NO_2$	CH_3NO_2	271	18.60	$n - \pi^*$
Sulfon	$-SO_2-$	$(CH_3)_2SO_2$	180	-	

- + Nếu trong phân tử có nhóm tăng màu hoặc có hệ thống liên hợp thì bước sóng λ sẽ tăng lên. Ví dụ:

Bảng 6.4: Ảnh hưởng các nhóm tăng màu đến bước sóng

Hợp chất	λ_1	λ_2	λ_3
CH_3COOH	204	-	-
$CH_3(CH=CH)_2COOH$	254	-	-
C_6H_6	204	256	-
C_6H_5Cl	210	265	-
C_6H_5OH	210	270	-
$C_6H_5NO_2$	252	280	330

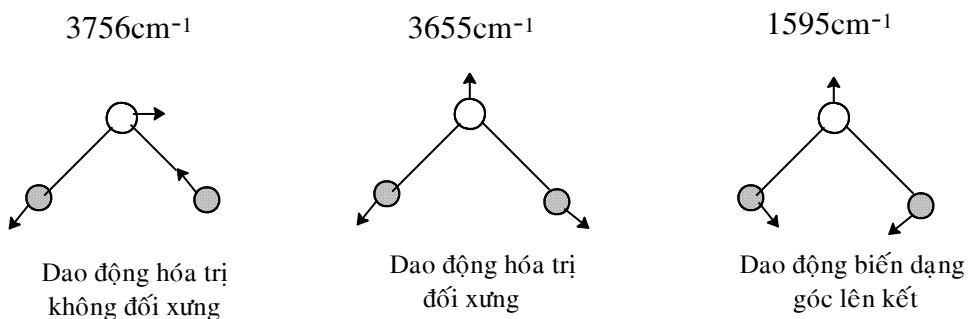


Hình 6.2: Phổ tử ngoại của ceton oxyd mesityl $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$

2.3.2. Quang phổ hồng ngoại (IR)

Các chất hữu cơ hấp thụ bức xạ hồng ngoại ở những tần số trong vùng từ $10.000 - 100\text{cm}^{-1}$ ($1-100\mu\text{m}$) và biến thành năng lượng dao động của phân tử. Trong những dao động của phân tử, các nguyên tử có thể chuyển động theo chiều của liên kết gọi là dao động hóa trị hoặc chuyển động của nguyên tử làm biến dạng (quay) liên kết gọi là dao động biến dạng. Năng lượng dao động biến dạng thấp hơn năng lượng dao động hóa trị.

Phân tử H_2O có các dao động như sau:



Hình 6.3: Các dao động của phân tử nước

Tần số hay độ dài sóng hấp thụ của mỗi chất phụ thuộc vào khối lượng tương đối của các nguyên tử, vào hằng số lực liên kết, vào cấu trúc hình học của phân tử.

$$v_{dd} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

ν là tần số dao động của liên kết.

μ là khối lượng rút gọn

m_1 và m_2 là khối lượng của 2 nguyên tử liên kết với nhau

K là hằng số lực liên kết.

Vị trí dải hấp thụ được đo bằng độ dài sóng λ hoặc bằng số sóng $\bar{\nu}$.

Đơn vị độ dài sóng λ sử dụng trong vùng hồng ngoại là micromet - μm ($\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$). Đơn vị số sóng được dùng là cm^{-1} .

$$\text{cm}^{-1} = \frac{1}{\mu\text{m}} 10^4$$

Cường độ hấp thụ được biểu thị bằng độ truyền ánh sáng (Transmittance) viết tắt là T, hoặc bằng độ hấp thụ (Absorbance) viết tắt là A.

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right)$$

Xuất hiện một số dải hấp thụ nhất định trong phổ hồng ngoại là đặc trưng sự có mặt của một số nhóm chức xác định trong phân tử. Vì vậy phổ hồng ngoại có ý nghĩa để phân tích cấu trúc phân tử các chất hữu cơ. Các chất hữu cơ thường hấp thụ trong vùng hồng ngoại từ $4.000 - 400\text{cm}^{-1}$ ($2,5-25\mu\text{m}$).

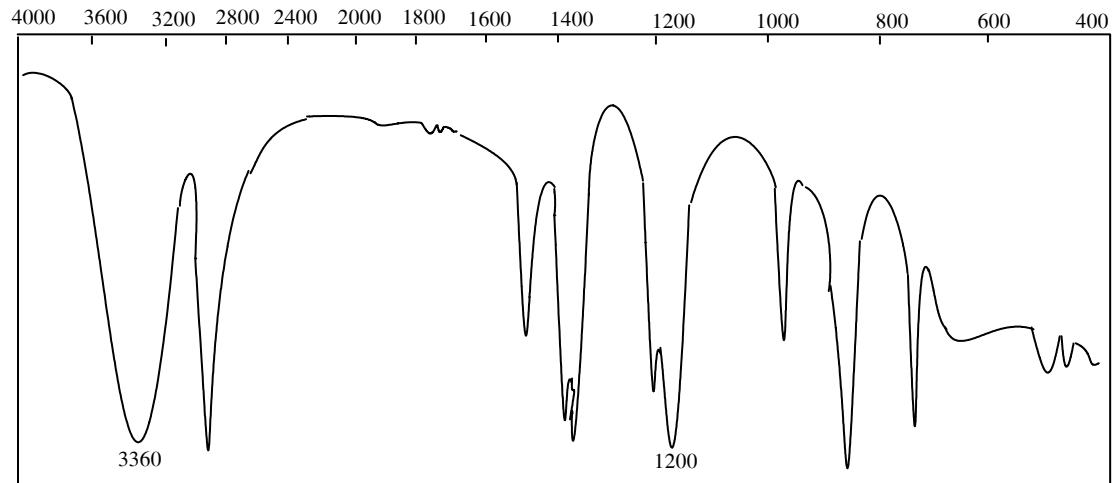
Bảng 6.5: Tần số đặc trưng các chức hữu cơ

Hợp chất	Tần số cm^{-1}	Cường độ	Dao động liên kết
Alkan	2850-3000 1450-1470 1370-1380 720 - 725	s s s m	C-H dao động hoá trị CH ₂ và CH ₃ biến dạng
Alken			
RCH=CH ₂	3080-3140 1800-1860 1645 990 910	m m m s s	=C-H C=C C-H
R ₂ C=CH ₂	3080-3140 1750-1800 1650 890	m m m f	=C-H C=C C-H
Alkyn			
RC≡CH	3300 2100-2140 600-700	f m f	≡C-H C≡C ≡C-H
RC≡CR	2190-2260	tf	C≡C

Bảng 6.5 (tiếp)

Hợp chất	Tần số cm ⁻¹	Cường độ	Đao động liên kết
Alkyl halogenid			
R-F	1000-1350	tf	C-F
R-Cl	700-850	f	C-Cl
R-Br	500-600	f	C-Br
R-I	200-500	f	C-I
Alcol			
RCH ₂ OH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1050	f	C-O
R ₂ CHOH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1150	f	C-O
R ₃ COH	3600	v	O-H
	3400	f	O-H
	1200	f	C-O
Ether	1070-1150	f	C-O
Acid R-COOH	2500-3300	v	O-H
	1760	f	C=O
Aldehyd R - CHO	1725	f	C=O
	2720, 2820	m	C-H

Hình 6.4 là phổ hồng ngoại IR của phân tử 2-methylpropanol



Hình 6.4: Phổ hồng ngoại (IR) của phân tử 2-methylpropanol.

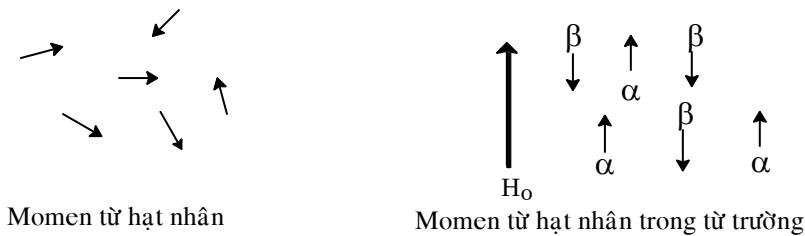
2.3.3. Quang phổ cộng hưởng từ hạt nhân (RMN)

Các hạt nhân nguyên tử có proton và nơtron. Những hạt nhân có số lẻ proton hoặc số lẻ nơtron đều có momen từ μ .

Bảng 6.6: Tính từ của một vài hạt nhân nguyên tử

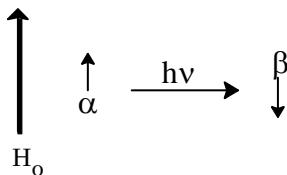
Hạt nhân	Số proton	Số neutron	Spin	Momen từ
1H	1	0	1/2	2,79267
^{12}C	6	6	0	0,00
^{13}C	6	7	1/2	0,70216
^{14}N	7	7	1	0,40357
^{16}O	8	8	0	0,00
^{19}F	9	10	1/2	2,6275
^{31}P	15	16	1/2	1,1306
^{32}S	16	16	0	0,00

Nếu một hạt nhân như vậy nằm trong một từ trường ứng dụng H_0 (từ trường tĩnh, từ trường cố định, từ trường bên ngoài) thì momen từ μ của hạt nhân có hai khả năng định hướng khác nhau. Khả năng định hướng của μ phụ thuộc vào số lượng tử spin của hạt nhân. Định hướng thứ nhất song song với hướng của từ trường ứng dụng H_0 ký hiệu là spin α . Định hướng thứ hai đối song với từ trường ứng dụng ký hiệu spin β .



Hình 6.5: Sự định hướng của momen từ hạt nhân

Spin ở trạng thái định hướng song song - spin α có mức năng lượng thấp. Nếu tác dụng một tần số bức xạ thích hợp lên phân tử hữu cơ đang đặt trong từ trường H_0 , proton có spin α hấp thụ năng lượng, bị kích thích và chuyển dịch lên mức năng lượng cao hơn làm thay đổi định hướng thành spin β . Hiện tượng đó gọi là sự cộng hưởng từ hạt nhân. Ghi lại những tín hiệu cộng hưởng, thu được phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

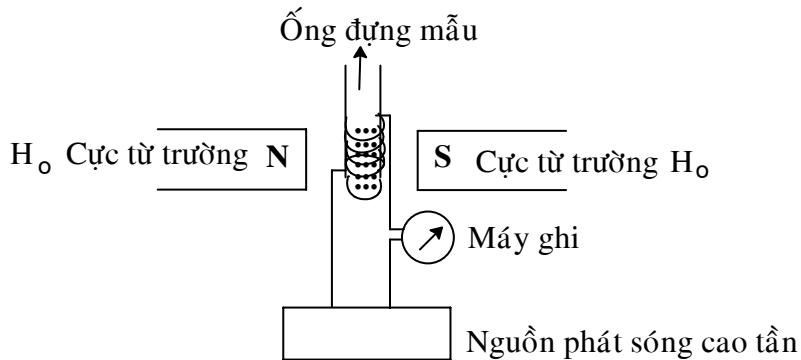


Hình 6.6: Sự thay đổi định hướng spin do hấp thụ năng lượng

Để đo trường hợp cộng hưởng, người ta đưa mẫu hợp chất khảo sát (chất lỏng hay rắn) vào từ trường không đổi H_0 (trường ứng dụng). Hợp chất được bao quanh bởi một bobin cảm ứng tạo ra một trường xoay chiều cao tần có tần số v .

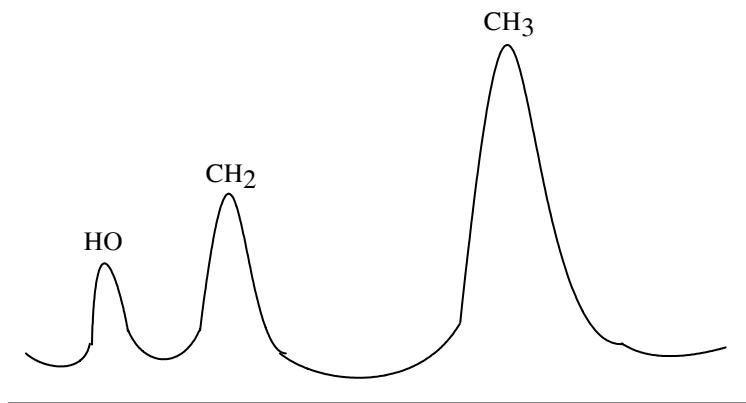
Cường độ H_o của trường được thay đổi cho đến khi thu được trường hợp cộng hưởng. Mẫu tiếp nhận năng lượng của trường xoay chiều và nhận biết bởi sự biến thiên của nguồn phát sóng cao tần. Sự biến thiên dòng điện được đo và ghi lại bởi máy ghi.

Sơ đồ máy cộng hưởng từ hạt nhân được trình bày trên hình 6-7



Hình 6.7: Sơ đồ máy cộng hưởng từ hạt nhân

Hình 6.8 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân của ethanol với độ phân giải thấp



Hình 6.8: Phổ RMN của ethanol với độ phân giải thấp.

- **Các thông số phân tích phổ RMN:**

- *Hằng số chấn và độ chuyển dịch hóa học*

Nếu hạt nhân bị che chấn bởi một vỏ điện tử thì vỏ điện tử làm yếu từ trường chung quanh hạt nhân. Ta có biểu thức:

$$H_{\text{hiệu dụng}} = H_o - \sigma H_o$$

σ là hằng số che từ (hằng số chấn)

Tín hiệu cộng hưởng chỉ xuất hiện ở một cường độ từ trường bên ngoài H_o lớn hơn so với một hạt nhân không bị che chấn. Hiệu ứng này được gọi là chuyển dịch hóa học (Chemical shift), bởi vì nó phụ thuộc vào thuộc tính điện tử bao quanh hạt nhân (cấu trúc hóa học). Độ chuyển dịch hóa học ký hiệu là δ .

Để xác định vị trí của mỗi dạng proton trên phổ NMR người ta dùng một chất làm chuẩn. Chất chuẩn thường dùng là TMS (tetramethyl silan ($\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Mức độ chênh lệch về vị trí hấp thụ giữa proton chất thử và proton chất chuẩn là độ chuyển dịch hóa học của chất thử. Đơn vị dùng để biểu thị độ chuyển đổi hóa học là δ (delta) hoặc ppm (phần triệu).

Nếu pic của TMS tại vị trí hấp thụ 60 Hz ($\nu = 60$) trong tần số bức xạ điện từ 60MHz thì δ sẽ là 1,00 hoặc 1,00 ppm.

$$\delta \text{ (hoặc ppm)} = \frac{60}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,00$$

Trong hệ thống đơn vị δ (hoặc ppm) người ta qui ước vị trí hấp thụ của TMS là 0 Hz ($\delta = 0$ ppm). Độ chuyển đổi hóa học của proton chất thử sẽ được so sánh với trị số này.

Còn có hệ thống đơn vị khác gọi là τ (tao) cũng được sử dụng để đo độ chuyển đổi hóa học. Theo hệ thống đơn vị này thì trị số hấp thụ của TMS là 10.

$$\tau = 10,00 - \delta$$

Phổ NMR của ethanol (hình 6-8) có 3 tín hiệu cộng hưởng tương đương với nhân hydro của nhóm OH, CH_2 và nhóm CH_3 , vì proton của các nhóm trên có miền phụ cận khác nhau về mặt hóa học. Các proton của nhóm methyl bị che chắn mạnh nhất, proton của nhóm OH bị che chắn yếu nhất.

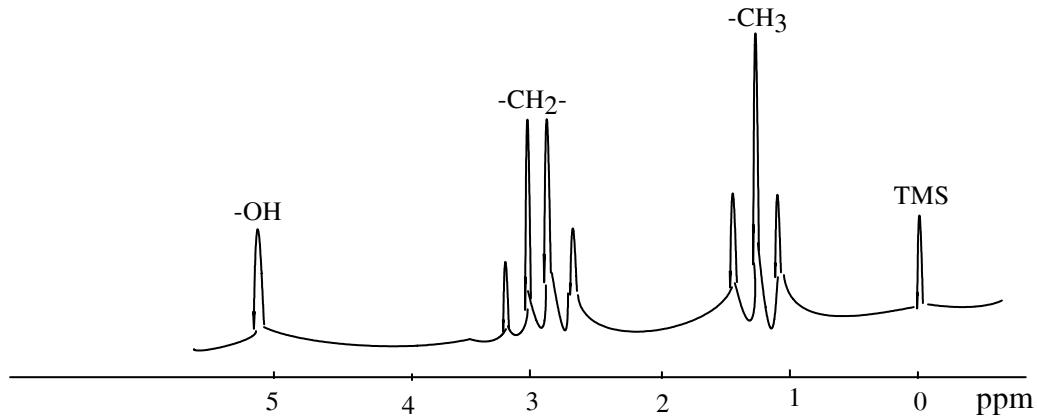
- Sự tương tác spin - spin và hằng số tương tác spin - spin J

Không phải lúc nào mỗi dạng proton đương lượng cũng cho một đỉnh riêng biệt. Nhiều trường hợp, một dạng proton lại thể hiện sự hấp thụ của nó bằng một vạch hấp thụ nhiều đỉnh. Có hiện tượng đó là do các proton đứng cạnh nhau tương tác spin - spin với nhau.

Hiện tượng tương tác spin - spin xảy ra là vì các điện tử liên kết có xu hướng ghép đôi spin của nó với spin của proton gần nhất bên cạnh. Spin ghép đôi này lại ảnh hưởng đến proton bên cạnh tiếp theo và gây nên các từ trường của các hạt nhân bên cạnh. Từ trường này tác động lên proton và xuất hiện sự cộng hưởng đồng thời cho các tín hiệu. Các tín hiệu này chính là các đỉnh đôi (doublet), đỉnh ba (triplet), đỉnh tư (quartet)..., đỉnh đa (multiplet) trên phổ NMR. Khoảng cách giữa 2 đỉnh tách ra được đo bằng Hz gọi là hằng số tương tác spin - spin kí hiệu \mathbf{J} (còn gọi là hằng số ghép spin).

Căn cứ vào các giá trị δ và J thu được trên phổ NMR người ta biện luận và tìm công thức cấu tạo phù hợp của chất hữu cơ.

Ví dụ: Đo ethanol trên máy có độ phân giải cao, phổ NMR của ethanol có các đỉnh 3, đỉnh 4..., (hình 6-9).

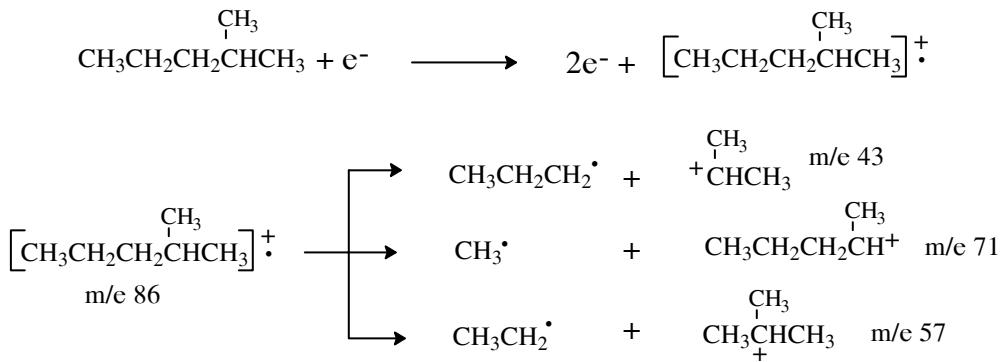


Hình 6.9: Phổ RMN của C₂H₅OH với độ phân giải cao

2.3.4. Phổ khối (MS)

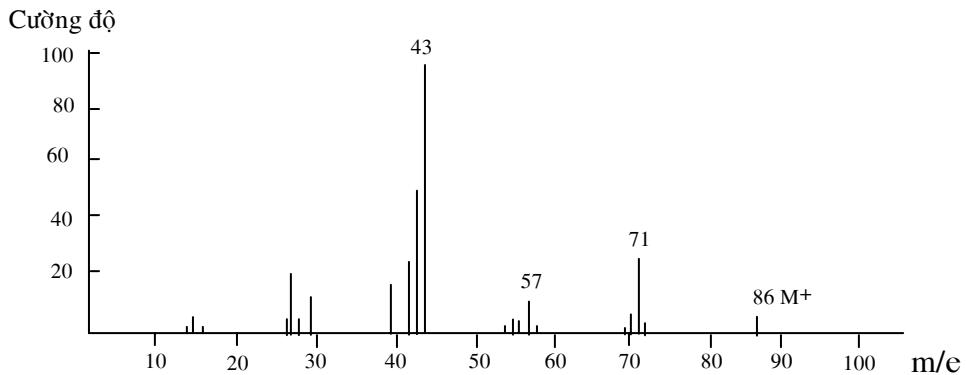
Phổ khối là phương pháp phân tích sử dụng một chùm điện tử có năng lượng cao (70 von electron) bắn vào chất cần xác định cấu trúc, phá chúng thành từng mảnh (fragmentation) ion mang điện tích dương. Máy phát hiện các ion này và ghi thành pic với cường độ khác nhau tương ứng với khối lượng của chúng. Đó là khối phổ.

Ví dụ: Các mảnh ion tạo thành khi bắn chùm điện tử vào phân tử 2-methylpentan. Trước tiên phân tử mất một điện tử và bị ion hóa. Phân tử ion này bị phân chia thành các mảnh mang điện tích dương có khối lượng tương ứng:



Các tín hiệu về khối lượng và cường độ của các mảnh được ghi lại trên phổ khối. Hình 6-10 là khối phổ của phân tử 2-metylpentan.

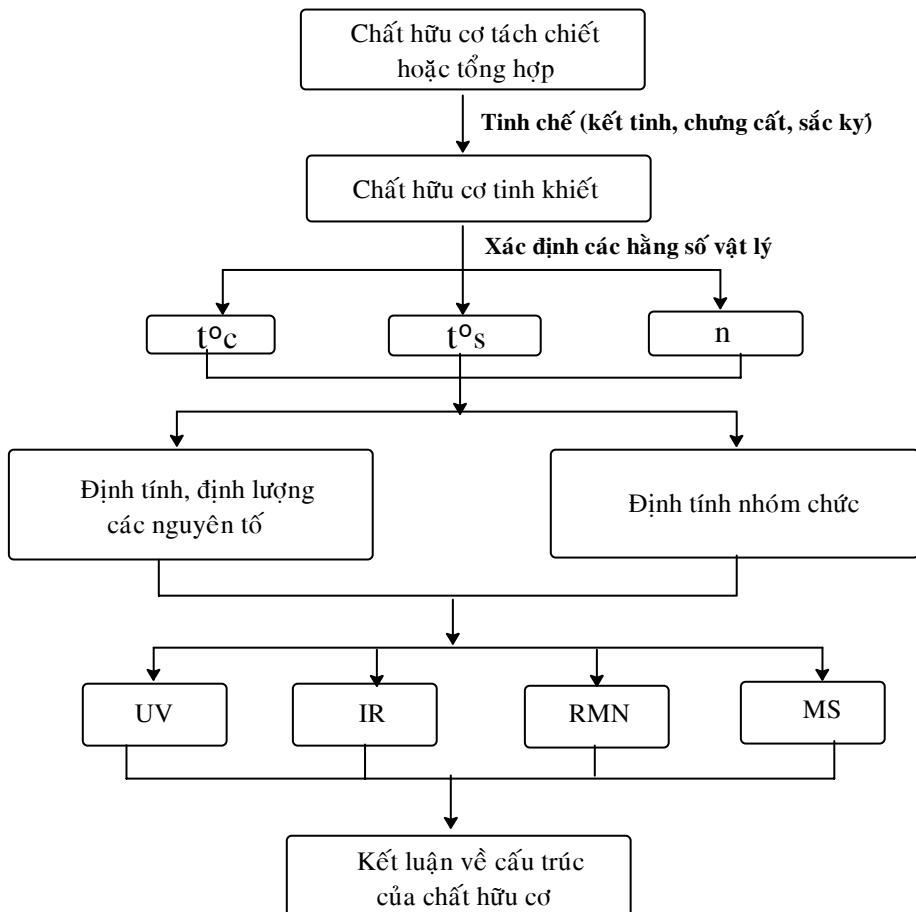
Ngày nay các máy quang phổ có thêm các bộ phận máy tính, cho nên các quá trình tính toán và vẽ phổ đều được tự động và kết quả phân tích ngày càng được hoàn thiện hơn.



Hình 6.10: Phổ khối của 2-methylphentan

Trên đây chỉ trình bày khái quát các phương pháp hóa học và phương pháp vật lý để xác định cấu trúc chất hữu cơ. Có nhiều tài liệu chuyên sâu về lĩnh vực này. Có thể tóm tắt các giai đoạn xác định cấu tạo chất hữu cơ theo sơ đồ sau:

Sơ đồ các giai đoạn xác định cấu tạo chất hữu cơ



Chương 7

ALKAN - HYDROCARBON NO (C_nH_{2n+2})

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Đọc được tên các alkan thông dụng
- Nêu được hóa tính của alkan và ứng dụng của chúng trong cuộc sống.

NỘI DUNG

1. NGUỒN GỐC THIÊN NHIÊN - CẤU TẠO, ĐỒNG PHÂN, CẤU DẠNG

1.1. Nguồn gốc thiên nhiên

Alkan là nguyên liệu tự nhiên có từ dầu mỏ, khí thiên nhiên.

Khí thiên nhiên chứa các khí với thành phần không cố định, thường chứa 75% metan, 15% etan, 5% propan, phần còn lại là các alkan cao hơn và nhiều chất khác. Khí thiên nhiên được dùng làm nhiên liệu và trong quá trình kỹ nghệ.

Nguồn alkan chủ yếu là dầu mỏ, thường thu được các chất sau:

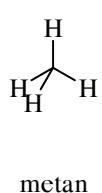
Bảng 7.1: Các alkan trong dầu mỏ

Các chất	Thành phần	t° sôi
Khí	$C_1 - C_4$	< 20
Ether dầu hỏa	$C_5 - C_6$	20-60
Xăng	$C_6 - C_8$	60-200
Ligroin	C_7	60-90
Gazolin	$C_6 - C_{12}$	85-200
Keroxin	$C_{12} - C_{15}$	200-300
Dầu mazut	$C_{16} - C_{23}$	200-400
Dầu bôi trơn	$C_{18} - C_{22}$	300

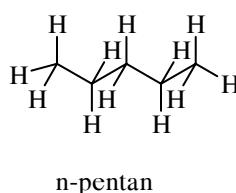
Atphan dùng phương pháp hydro hóa than nâu bằng cách nghiền nhỏ than với dầu nặng có xúc tác sắt và H_2 ở nhiệt độ $450^\circ C$, áp suất 200-300 atm, thu được sản phẩm thô, sau khi chưng cất thu được khí, xăng và sản phẩm dầu nặng.

1.2. Cấu tạo

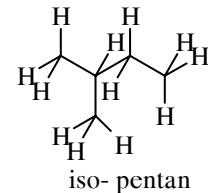
Alkan là hydrocarbon no (hydrocarbon bão hòa, parafin) có công thức chung C_nH_{2n+2} . Chất đơn giản nhất là metan CH_4 . Cấu tạo mạch thẳng hay phân nhánh.



metan



n-pentan



iso- pentan

1.3. Đồng phân

Alkan có đồng phân mạch thẳng và phân nhánh. Số đồng phân tăng khi số carbon tăng.

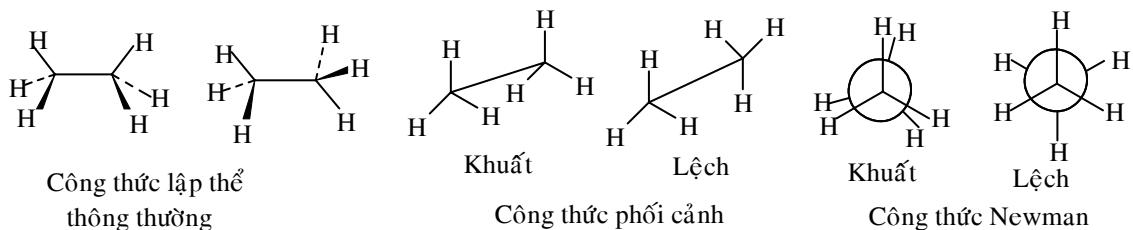
Bảng 7.2: Số đồng phân của một số alkan

Số carbon	Tên chất	Số đồng phân	Số carbon	Tên chất	Số đồng phân
1	Metan	1	7	Heptan	9
2	Etan	1	8	Octan	18
3	Propan	1	9	Nonan	35
4	Butan	2	10	Decan	75
5	Pantan	3	20	Eicozan	366319
6	Hexan	5	30	Tricozan	$4,11 \cdot 10^9$

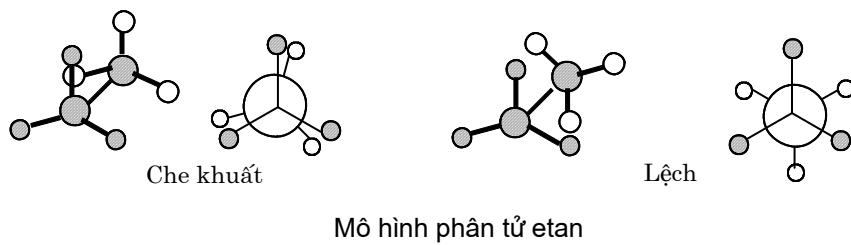
1.4. Cấu dạng

Do tính chất đối xứng trực của liên kết σ , hai nguyên tử carbon liên kết với nhau có thể quay tự do quanh trực liên kết. Sự quay tự do đó kèm theo sự tiêu hao năng lượng. Chính vì có sự quay tự do quanh trực liên kết C – C nên các alkan có các đồng phân cấu dạng (đồng phân hình thể - conformer).

Etan tồn tại dưới nhiều cấu dạng khác nhau. Hai dạng cấu dạng thông thường nhất là dạng che khuất (ít bền) và dạng lệch (bền), hình 7-1

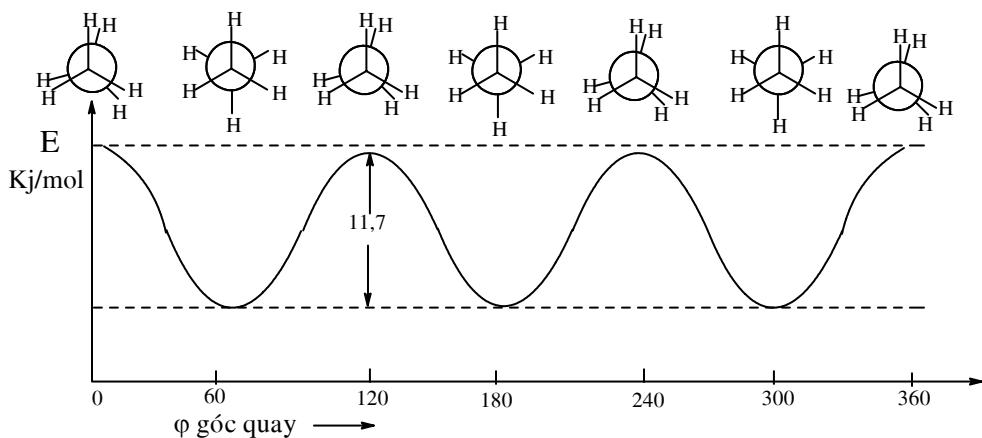


Hình 7.1: Cách biểu diễn các cấu dạng của etan

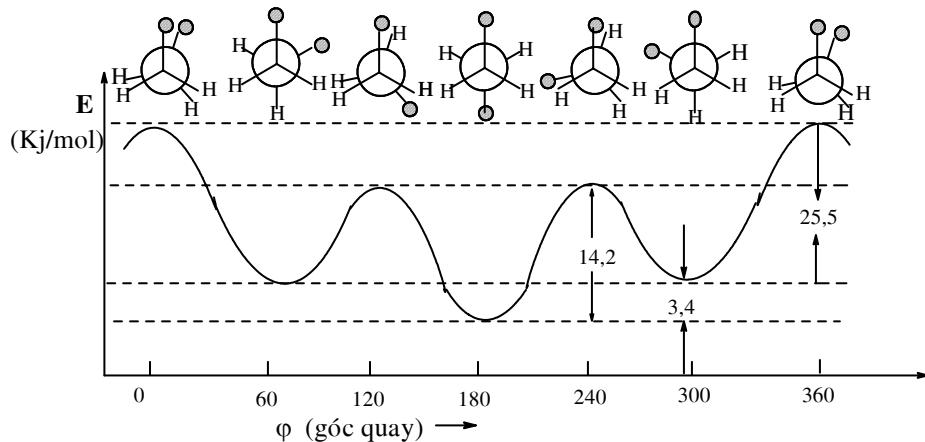


Khi góc nhị diện bằng $0; 120; 240; 360^\circ$ có các dạng che khuất.

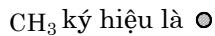
Khi góc nhị diện bằng $60; 180; 300^\circ$ có các dạng lệch.



Hình 7.2: Giản đồ phụ thuộc năng lượng và góc quay của các cấu dạng của etan



Hình 7.3: Giản đồ phụ thuộc năng lượng và góc quay các cấu dạng của n-butan



Dạng che khuất có năng lượng cao hơn dạng lệch.

Sự phụ thuộc năng lượng được biểu diễn trên hình 7-2. Etan có một cực đại và một cực tiểu năng lượng. Sự chênh lệch đó có giá trị $11,7$ kJ / mol

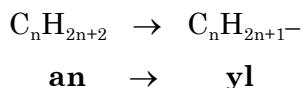
Phân tử butan tồn tại nhiều cấu dạng và giản đồ năng lượng cũng phức tạp hơn.

Giản đồ năng lượng của phân tử butan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ trình bày trên hình 7-3

2. DANH PHÁP

Các hydrocarbon no đều có tiếp vĩ ngữ là “*α an*”

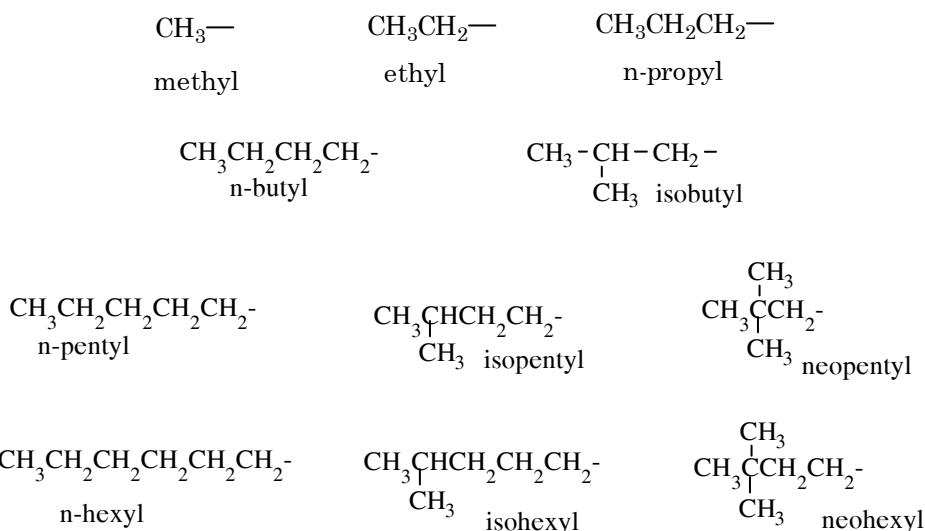
2.1. Tên gọi các gốc hydrocarbon thường gặp



Nguyên tắc:

Thay vĩ ngữ "an" trong tên gọi của hydrocarbon no bằng tiếp vĩ ngữ "yl"

- Các gốc bậc 1



- Các gốc bậc hai



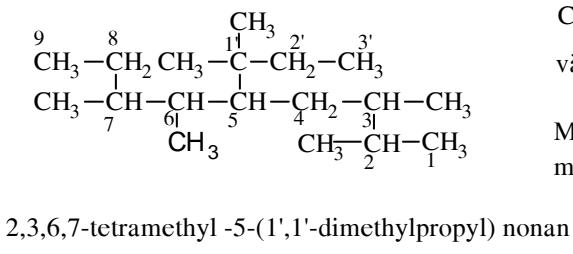
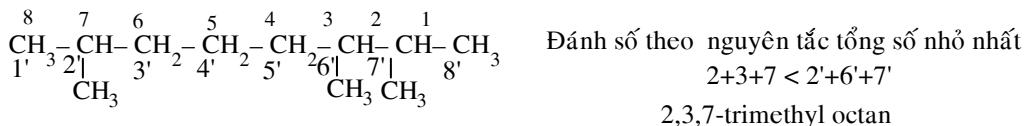
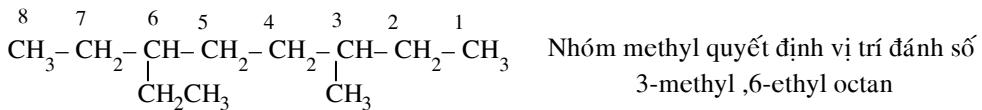
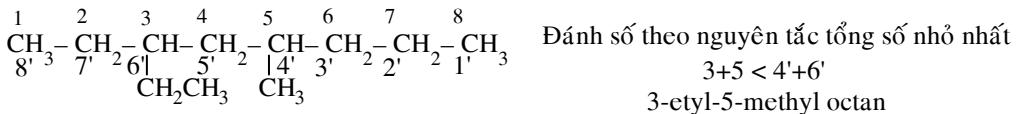
- Các gốc bậc ba



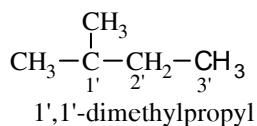
2.2. Danh pháp quốc tế

- Chọn mạch chính là mạch thẳng dài nhất.
- Đánh số carbon trên mạch chính sao cho tổng các chữ số chỉ vị trí của nhóm thế là một số nhỏ nhất (theo IUPAC). Nếu mạch nhánh khác nhau ở khoảng cách như nhau so với hai carbon đầu mạch chính thì phải đánh số từ đầu nào có mạch nhánh với số carbon ít nhất (theo danh pháp Genève).

- Nếu mạch nhánh có sự phân nhánh thì phải đánh số mạch nhánh bắt đầu từ vị trí gắn với mạch chính.



Chọn mạch chính là mạch dài nhất
và đánh số theo quy tắc tổng số nhỏ nhất
 $2+3+6+7 < 3+4+5+7'$
Mạch nhánh có phân nhánh và đánh số
mạch nhánh tại vị trí gắn vào mạch chính



Cách gọi tên:

- Tên các gốc (mạch nhánh) và chữ số chỉ vị trí các gốc gắn vào mạch chính.
- Tên gốc (mạch nhánh) lần lượt từ đơn giản đến phức tạp.

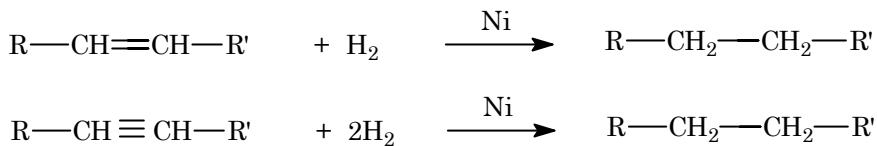
Dùng các từ Hylạp (di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa) để chỉ số lượng các nhóm thế giống nhau và gọi tên của hydrocarbon no có số carbon tương ứng với số carbon trong mạch chính.

3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ ALKAN

3.1. Phương pháp giữ nguyên mạch carbon

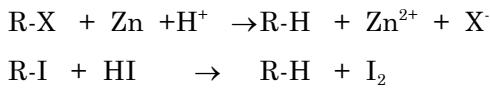
3.1.1. Khử hóa hydrocarbon chưa no

Tác nhân khử là hydro phân tử với xúc tác có hoạt tính cao như kim loại Pt, Pd, Ni. Phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ thường.



3.1.2. Khử hóa dẫn xuất halogen

Tác nhân khử có thể là Zn /H⁺ hoặc acid hydroiodic đặc (HI)



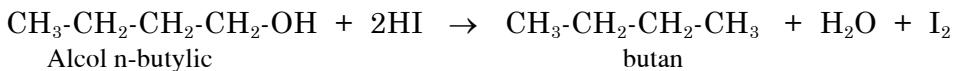
3.1.3. Khử hoá alcol

Tác nhân khử là HI đặc (80%), nhiệt độ 180-200°C và có mặt phosphos đỏ
 Khi đun nóng: $2\text{HI} \rightarrow 2\text{H} + \text{I}_2$

Ban đầu alcol chuyển thành sản phẩm trung gian là dẫn xuất iod và chất này lại bị khử ở nhiệt độ cao hơn thành alkan



Ví dụ:



Sự có mặt của phosphor đỏ làm tăng cường khả năng khử hóa của HI. Phosphor tác dụng iod tạo phosphor triiodid PI_3 và chất này khi tác dụng với nước lại tái tạo HI.

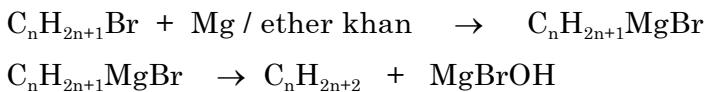
3.1.4. Khử hóa acid và dẫn xuất acid



Phản ứng dùng điều chế alkan có mạch carbon lớn.

Khử ester dễ hơn acid.

3.1.5. Thủy phân hợp chất cơ kim



3.2. Phương pháp làm tăng mạch carbon

3.2.1. Phản ứng Wurtz

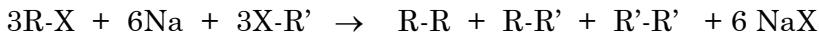
Dẫn xuất halogen tác dụng natri kim loại sẽ tạo hydrocarbon no do hai gốc của dẫn xuất halogen kết hợp lại nên mạch carbon sẽ tăng gấp đôi.



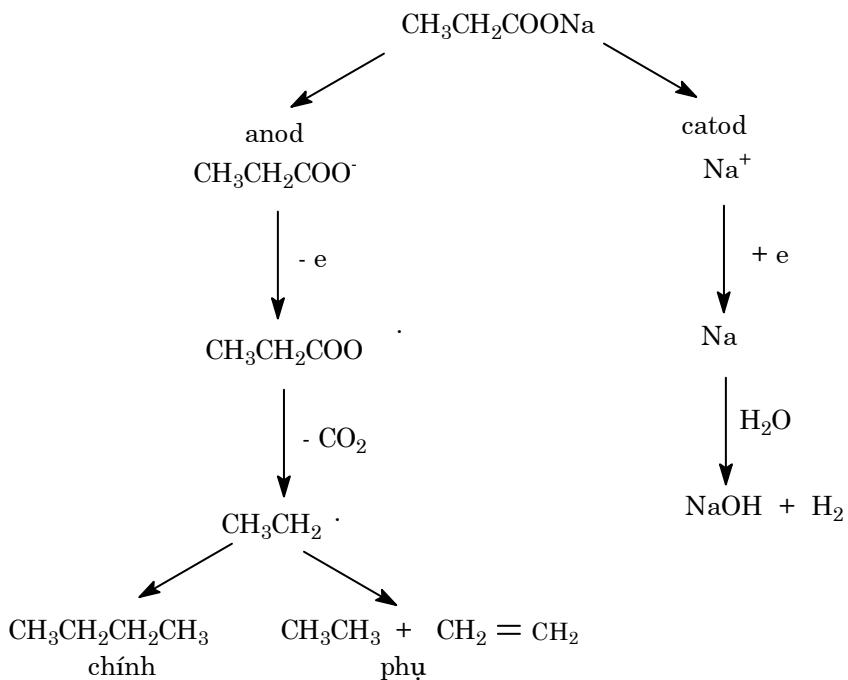
Ví dụ:



Phản ứng dùng hạn chế trong tổng hợp các dẫn xuất đối xứng. Nếu dùng hai dẫn xuất khác nhau sẽ thu được hỗn hợp sản phẩm:



3.2.2. Phản ứng điện phân dung dịch muối acid (phản ứng Kolbe)



3.3. Phương pháp làm giảm mạch carbon

Cát khan muối kiềm, kiềm thổ của acid carboxylic với vôi tôi, xút sẽ thu được hydrocarbon có mạch giảm 1 carbon so với acid carboxylic.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tăng dần khi số carbon tăng.

Các alkan phân nhánh có nhiệt độ sôi thấp. Alkan không tan trong nước. Dễ tan trong ether, trong các hydrocarbon khác và trong các dẫn xuất halogen.

Phổ hồng ngoại:

- Các tần số dao động hóa trị :

Liên kết C–H có dao động hóa trị trong khoảng 2850-3000 cm⁻¹; liên kết C–C có dao động yếu và thay đổi.

- Các tần số dao động biến dạng

Gốc methyl $-\text{CH}_3$ và methylen $-\text{CH}_2-$ có dao động biến dạng đặc trưng của C-H từ 1400-1700 cm^{-1}

Bảng 7.3: Tính chất vật lý của một số alkan

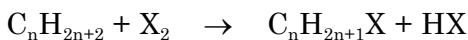
Hydrocarbon	Nhiệt độ sôi	Nhiệt độ chảy	Tỷ khối
Metan CH ₄	-161,7	-182,0	-
Etan C ₂ H ₆	- 88,6	-183,3	-
Propan C ₃ H ₈	42,6	-187,7	0,5005
Butan C ₄ H ₁₀	- 0,5	-138,3	0,5787
Pentan C ₅ H ₁₂	6,1	-129,8	0,5572
Hexan C ₆ H ₁₄	68,7	- 95,3	0,6603
Heptan C ₇ H ₁₆	98,4	- 90,6	0,6837
Octan C ₈ H ₁₈	125,7	- 56,8	0,7026
Nonan C ₉ H ₂₀	150,8	- 53,5	0,7177
Decan C ₁₀ H ₂₂	170,4	- 29,7	0,7299
Undecan C ₁₁ H ₂₄	195,8	- 25,6	0,7402
Dodecan C ₁₂ H ₂₆	216,3	- 9,6	0,7487
Tridecan C ₁₃ H ₂₈	235,4	- 5,5	0,7564
Tetradecan C ₁₄ H ₃₀	253,7	5,9	0,7628
Pentadecan C ₁₅ H ₃₂	270,6	10,0	0,7685
Eicosan C ₂₀ H ₄₂	343,0	36,8	0,7886
Triacontan C ₃₀ H ₆₂	449,7	65,8	0,8097

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trong phân tử alkan chỉ có 2 loại liên kết: C–H và C–C. Chúng là những liên kết hầu như không phân cực.

5.1. Phản ứng thê - Tính chất của liên kết C - H

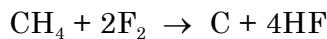
5.1.1. Phản ứng halogen hóa - Tác dụng với halogen



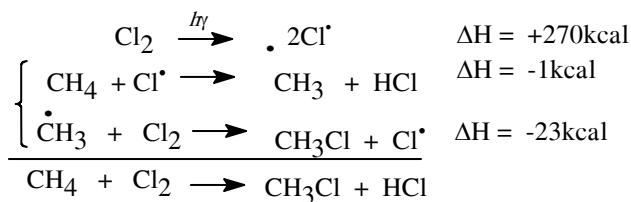
Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do, có xúc tác ánh sáng hoặc ở nhiệt độ cao.

Khả năng phản ứng của halogen sắp xếp theo F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂.

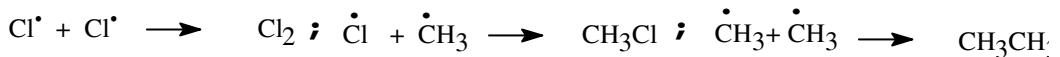
Khả năng phản ứng của C – H bậc 3 > C – H bậc 2 > C – H bậc 1



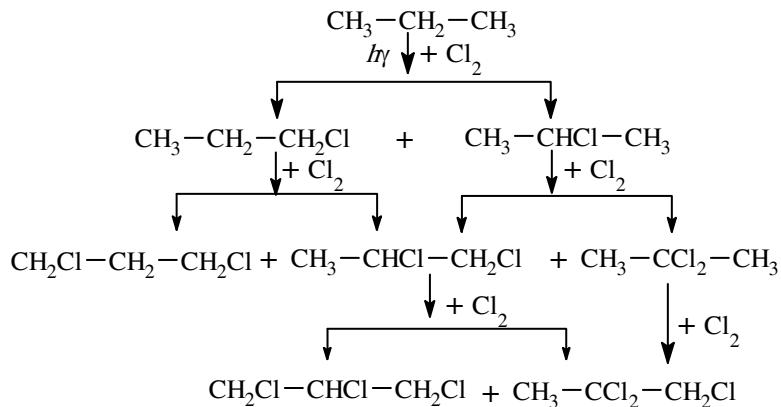
Phản ứng clor hóa metan xảy ra qua các giai đoạn sau:



Thực tế phản ứng tạo thành hỗn hợp sản phẩm CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .
Phản ứng sẽ ngừng hẳn khi các gốc tự do kết hợp với nhau.

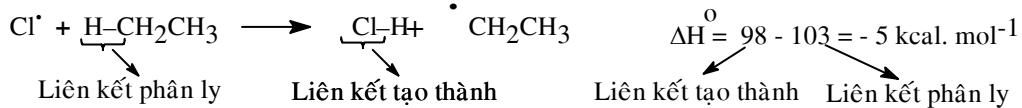


Phản ứng clor hóa phân tử propan tạo ra nhiều chất:



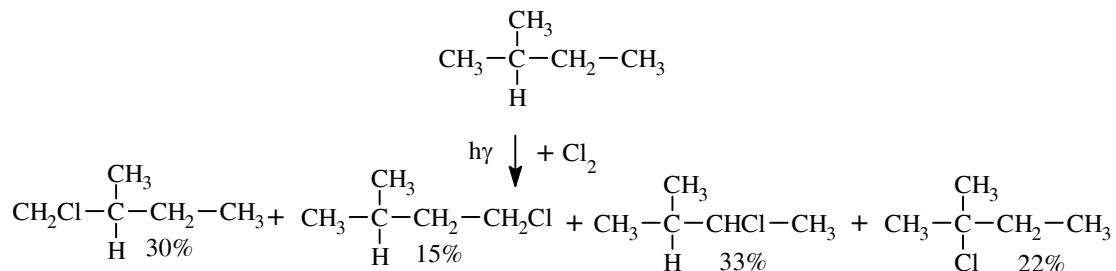
Brom hóa có tính chọn lọc cao hơn quá trình clor hóa. Khi clor hóa isopentan thu được hỗn hợp sản phẩm. Còn khi brom hóa isopentan sản phẩm thế brom chủ yếu xảy ra ở liên kết C–H bậc 3.

Theo định luật Hess, hiệu ứng nhiệt ΔH_0 là hiệu số năng lượng liên kết mới được tạo thành trong phản ứng và năng lượng phân ly của liên kết bị phân cắt.

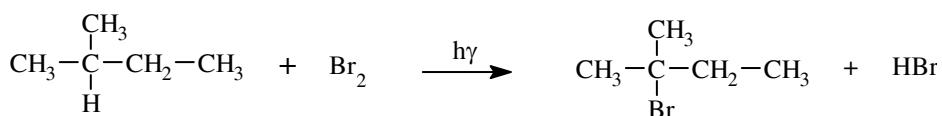


Liên kết H–Cl bền vững hơn liên kết C–H. Phản ứng của gốc F^\cdot với một liên kết C–H có hiệu ứng nhiệt lớn, nghĩa là phản ứng xảy ra mãnh liệt. Phản ứng giữa gốc brom Br^\cdot với liên kết C–H xảy ra chậm hơn. Như vậy chứng tỏ rằng hoạt tính halogen càng lớn thì độ chọn lọc càng nhỏ và ngược lại.

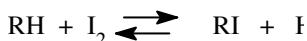
- *Clor hóa:*



- *Brom* hóa:



Phản ứng iod hóa alkan là quá trình thuận nghịch:

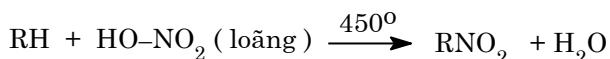


Trong điều kiện thường, phản ứng có khuynh hướng chuyển về phía trái tái tạo alkan. Người ta thêm một chất oxy hóa như acid iodic HIO_3 để tách HI và phản ứng chuyển về phía tao iodoalkan.

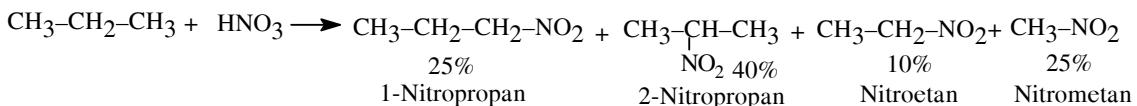
5.1.2. Phản ứng nitro hóa - Tác dụng với HNO_3

Phản ứng nitro hóa là phản ứng thế nguyên tử hydro của alkan bằng gốc NO_2^+ :

Ở nhiệt độ thường alkan không phản ứng với acid nitric. Ở nhiệt độ cao (150-450°C) alkan tác dụng với acid nitric loãng hoặc khí NO₂ để tạo thành dẫn xuất nitro. Nếu dùng acid nitric đặc thì alkan bị oxy hóa.

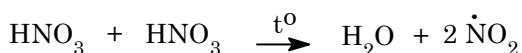


Trong phản ứng nitro hóa ngoài sản phẩm thế, có thể xảy ra sự cắt mạch carbon. Ví dụ khi nitro hóa propan tao thành hỗn hợp sản phẩm sau:



Phản ứng nitro hóa xảy ra ưu tiên thế vào hydro ở carbon bậc cao.

Gốc $\text{NO}_2\cdot$ sinh ra do tác dụng của nhiệt độ:

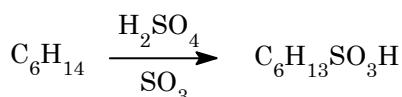


Vai trò của gốc NO_2^\cdot trong phản ứng nitro hóa giống vai trò X^\cdot trong phản ứng halogen hóa.

5.1.3. Phản ứng sulfon hóa

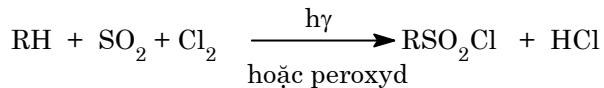
- Tác dụng với acid sulfuric

Acid H_2SO_4 đậm đặc ở nhiệt độ thường không tác dụng với alkan. Acid sulfuric bốc khói (có hoà tan SO_3 - oleum) tác dụng với những alkan có mạch 6-8 carbon và tao thành alkansulfoacid.

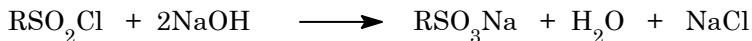


- Tác dụng với SO₂ và Cl₂ - Phản ứng sulfoclor hóa*

Alkan tác dụng trực tiếp với hỗn hợp SO₂ và Cl₂ ở nhiệt độ 20 - 30°C có chiếu sáng bằng đèn tử ngoại hoặc có peroxyd làm chất khởi mào thì thu được alkansulfoclorid.

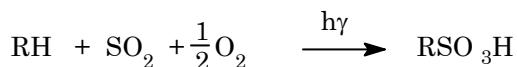


Khi thủy phân hợp chất alkansulfoclorid có mạch carbon lớn (> 10 carbon) bằng NaOH sẽ thu được các muối sulfonat là những chất có tác dụng tẩy rửa tốt.



- Sulfo oxy hóa*

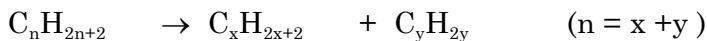
Khi cho hỗn hợp SO₂ và O₂ với tỉ lệ đẳng phân tử tác dụng với alkan có mạch 6- 8 carbon ở nhiệt độ 20-30°C, có chiếu sáng sẽ thu được hợp chất alkansulfoacid.



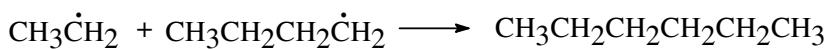
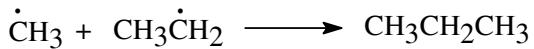
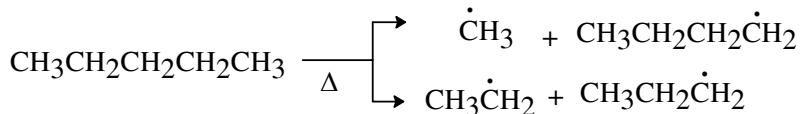
5.2. Các phản ứng thuộc liên kết C-C

5.2.1. Nhiệt phân và cracking

Ở nhiệt độ cao không có oxy không khí, các phân tử alkan bị phân hủy hoặc bẻ gãy mạch carbon tạo thành alkan và hydrocarbon chưa no có mạch carbon ngắn hơn. Quá trình đó gọi là quá trình cracking.

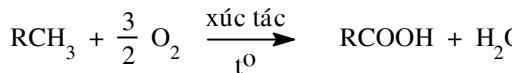


Khi cracking n-pentan, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc.

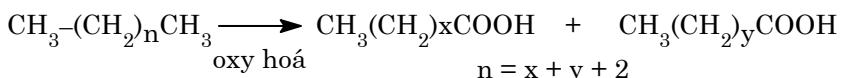


5.2.2. Oxy hóa và đốt cháy

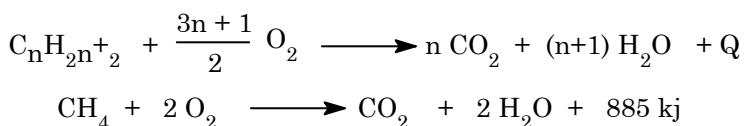
Ở điều kiện bình thường, alkan không tác dụng với oxy không khí và các chất oxy hóa mạnh như H_2SO_4 đặc, $KMnO_4$. Nhưng ở nhiệt độ cao, alkan bị oxy hóa tạo thành các sản phẩm chứa oxy. Khi đun nóng có xúc tác, các alkan bị oxy hóa bởi oxy không khí tạo thành acid hữu cơ tương ứng.



Nếu oxy hóa mạnh hơn có thể xảy ra sự cắt đứt liên kết C–C và sau đó oxy hóa tiếp để tạo thành các acid có số nguyên tử carbon ít hơn.



Khi đốt cháy alkan tạo CO_2 và hơi nước đồng thời giải phóng năng lượng.

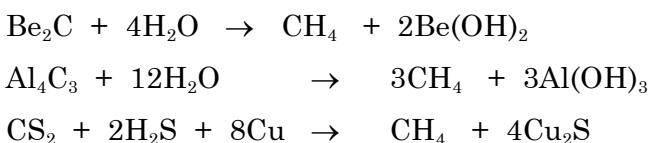


Chính vì vậy các alkan như metan, butan, octan ... được dùng làm nhiên liệu.

6. CHẤT ĐIỂN HÌNH

Metan CH_4

Tổng hợp metan:



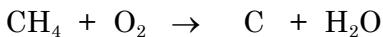
Trong phòng thí nghiệm, điều chế metan bằng cách nhiệt phân muối acetat kim loại kiềm



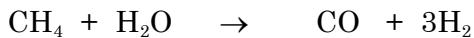
Tính chất và ứng dụng:

Metan là khí không màu, không mùi, ít tan trong nước, cháy cho ngọn lửa xanh nhạt và toả nhiều nhiệt (8560 kcal/m^3) vì vậy lượng lớn metan được dùng làm nhiên liệu.

Đốt metan trong điều kiện thiếu khói và trong thiết bị đặc biệt tạo ra carbon ở dạng bột mịn dùng làm chất độn trong sản xuất cao su.



Cho metan qua hơi nước xúc tác Ni ở 850°C thu được hỗn hợp hydro và carbon monooxyd dùng làm nguyên liệu trong tổng hợp.



Metan còn dùng làm nguyên liệu tổng hợp acetylen, các dẫn xuất clorometan, acid cyanhydric . . .

BÀI TẬP

1. Những tên gọi sau đây có đúng không :

- a- 2-Ethylhexan
- b- 2,2,5-Trimethylheptan
- c- 3-Ethylheptan
- d- 2-Methyl,3-isopropylpentan
- e- 1-Methyl,3- ethylnonan

Hãy viết lại những tên gọi đúng.

2- Etan phản ứng với clor theo tỷ lệ thể tích và trọng lượng nào khi điều chế ethylclorid ?

3- Khi nitro hóa và clor hóa các hydrocarbon sau:

Butan, isobutan, n-pentan, 3-methylbutan thì có bao nhiêu dẫn xuất một lần thế có thể được tạo thành ? .

Chương 8

CYCLOALKAN

MỤC TIÊU

1. Gọi được tên các loại cycloalkan: 1 vòng, 2 vòng.
2. Viết và trình bày được cấu dạng của cyclohexan.

NỘI DUNG

Cycloalkan là những hydrocarbon no mạch vòng. Nguyên tử carbon ở trạng thái lai hóa sp^3 . Có nhiều loại hợp chất vòng no.

Hợp chất đơn vòng: Monocycloalkan

Hợp chất đa vòng: Polycycloalkan.

Phân chia hợp chất đa vòng thành các loại sau:

Hợp chất đa vòng ngưng tụ,

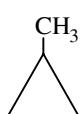
Hợp chất đa vòng có mạch cầu carbon,

Hợp chất đa vòng spiran.

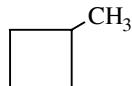
1. MONOCYCLOALKAN

1.1. Danh pháp

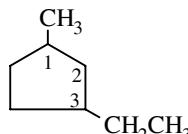
- Gọi tên alkan tương ứng và thêm tiếp đầu ngữ "cyclo"
- Nếu trong phân tử có mạch nhánh thì gọi tên mạch nhánh từ đơn giản đến phức tạp.
- Đánh số các nguyên tử carbon trên mạch vòng xuất phát từ mạch nhánh đơn giản và đánh số theo chiều sao cho tổng số các chữ số chỉ mạch nhánh là nhỏ nhất.



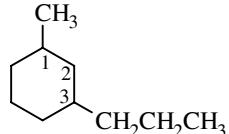
Methylcyclopropan



Methylcyclobutan



1-Methyl 3-ethylcyclopentan

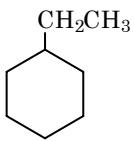


1-Methyl, 3-(n-propyl) cyclohexan

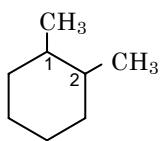
1.2. Đồng phân

Monocycloalkan có số đồng phân nhiều hơn số đồng phân của alkan có số carbon tương ứng. Ví dụ: C_8H_{16} có các đồng phân vòng 3, 4, 6, 7, 8 cạnh.

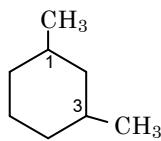
Trên mỗi loại đồng phân vòng có các mạch nhánh nên số đồng phân tăng lên.



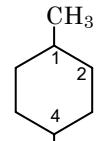
Ethylcyclohexan



1,2-dimethylcyclohexan

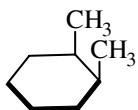


1,3-dimethylcyclohexan

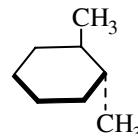


1,4-dimethylcyclohexan

Khác với các alkan, cycloalkan có đồng phân hình học *cis* - *trans*



cis 1,2-dimethylcyclohexan



trans 1,2-dimethylcyclohexan

1.3. Độ bền vững của vòng

Các hợp chất có vòng 3, 4 cạnh kém bền hơn so với vòng 5, 6 cạnh. Để giải thích hiện tượng đó, Bayer đưa ra giả thuyết rằng: Tất cả các vòng đều có cấu tạo phẳng. Góc liên kết bị biến dạng (có độ lớn khác $109^{\circ}28'$ - góc tứ diện) và xuất hiện sức căng của vòng (Sức căng Bayer). Độ biến dạng của góc liên kết càng lớn thì sức căng Bayer càng lớn. Vì vậy vòng có năng lượng cao nên kém bền.

Góc biến dạng được tính như sau:

$$\theta = \frac{1}{2} [109^{\circ}28' - \phi] \text{ (góc liên kết trong vòng phẳng)}$$

Bảng 8.1: Sức căng Bayer của một số cycloalkan

Hợp chất	ϕ	θ	$\Delta H^\circ (*)$
Cyclopropan	60°	$+24^{\circ}64'$	+12,7
Cyclobutan	90°	$+9^{\circ}64'$	+6,8
Cyclopentan	108°	$+0^{\circ}64'$	-18,4
Cyclohexan	120°	$-5^{\circ}36'$	-29,5
Cycloheptan	$128^{\circ}34'$	$-9^{\circ}53'$	-28,2
Cyclooctan	135°	$-12^{\circ}86'$	-29,7

(*) kcal.mol⁻¹

Theo thuyết sức căng Bayer thì cyclopentan là hợp chất bền nhất, từ cyclohexan tính bền giảm dần. Điều này không phù hợp vì thực tế cyclohexan là hợp chất rất bền vững. Cyclohexan không có cấu tạo phẳng, chứng tỏ rằng thuyết sức căng Bayer chỉ đúng với những chất có cấu tạo phẳng.

Độ bền của hợp chất vòng còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác đặc biệt là cấu hình và nhiệt tạo thành. Nhiệt tạo thành càng thấp thì vòng càng bền.

Các hợp chất ở cấu hình lệch có năng lượng thấp. Do đó nếu các nhóm CH_2 kề nhau của vòng không ở cấu hình lệch mà ở cấu hình che khuất thì phải có sự tương tác lẫn nhau. Sự tương tác đó gọi là Sức căng Pitzer.

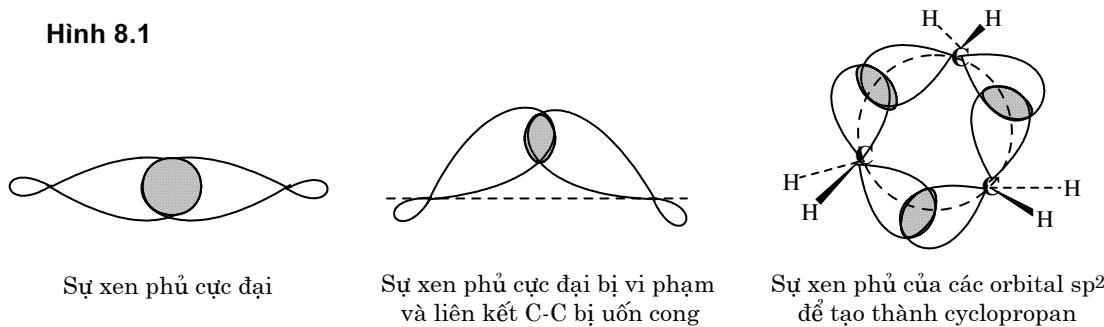
Để giảm bớt sức căng Bayer, sức căng Pitzer, hợp chất vòng có xu hướng phân bố không đồng phẳng sao cho thuận lợi về năng lượng (năng lượng thấp nhất).

1.4. Cấu dạng của cycloalkan

1.4.1. Cyclopropan

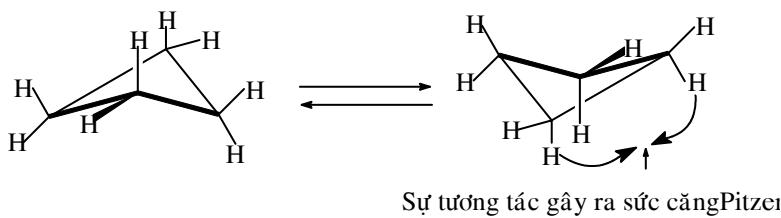
Ba nguyên tử carbon cùng nằm trên một mặt phẳng. Bayer giải thích tính không bền của vòng bằng sự biến dạng của liên kết. Trong cyclopropan các liên kết $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ tạo thành góc 120° . Do đó người ta cho rằng các liên kết $\text{C}-\text{C}$ bị uốn cong và sự xen phủ cực đại bị vi phạm một phần (hình 8-1).

Hình 8.1



1.4.2. Cyclobutan

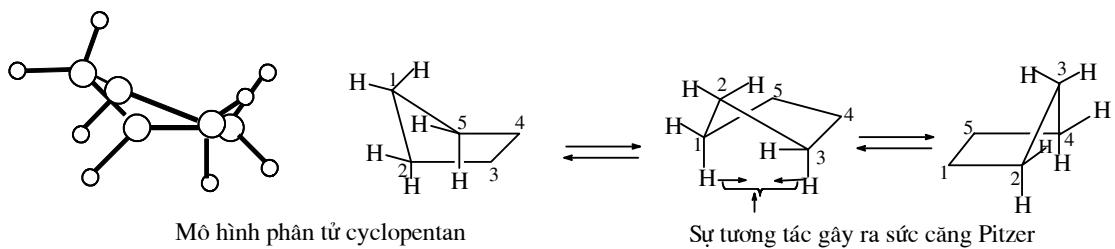
Cyclobutan có cấu dạng gãy gấp - cấu dạng xếp (hình 8-2)



Hình 8.2: Cấu tạo không đồng phẳng của phân tử cyclobutan

1.4.3. Cyclopentan

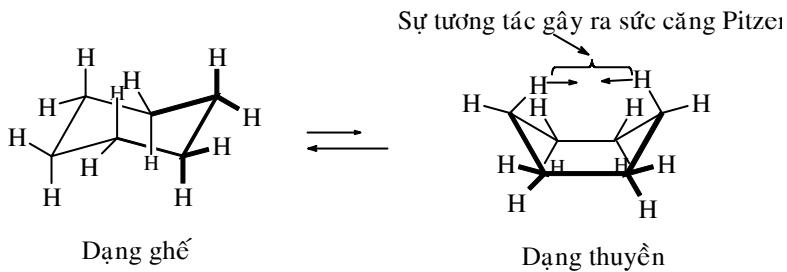
Cyclopentan có cấu tạo không phẳng. Bốn nguyên tử carbon của cyclopentan nằm trên một mặt phẳng. Nguyên tử carbon thứ 5 nằm ngoài mặt phẳng này. Vòng cyclopentan có hiện tượng "giả quay" (*pseudorotation*) (hình 8-3).



Hình 8.3: Sự biến đổi của phân tử cyclopentan

1.4.4. Cyclohexan

Cyclohexan có 2 cấu dạng: dạng ghế và dạng thuyền (hình 8- 4) .

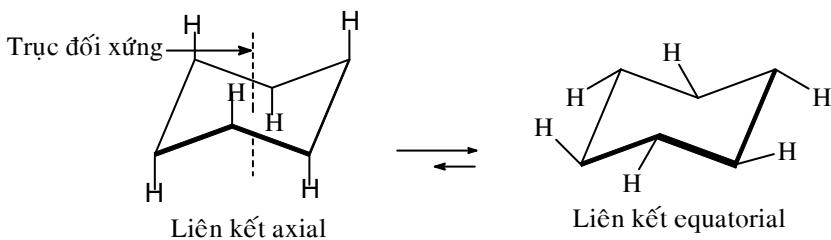


Hình 8.4

Trong cấu dạng ghế của cyclohexan không có sức căng Bayer và sức căng Pitzer, vì vậy dạng ghế có năng lượng thấp và bền vững hơn cyclohexan cấu dạng thuyền. Các liên kết C – H trong cấu dạng ghế được chia thành 2 loại.

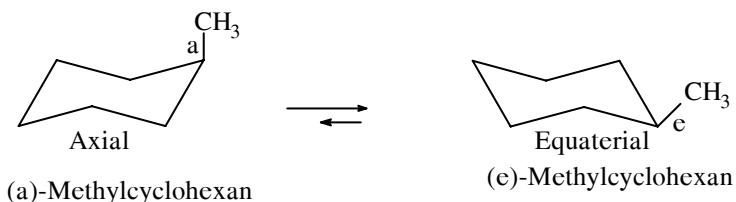
Sáu liên kết C – H song song với trục đối xứng gọi là liên kết **axial** (*a*, liên kết trực).

Sáu liên kết C – H sắp xếp gần song song với mặt phẳng trung bình gọi là liên kết **equatorial** (*e*, liên kết xích đạo, liên kết vành) (hình 8-5).



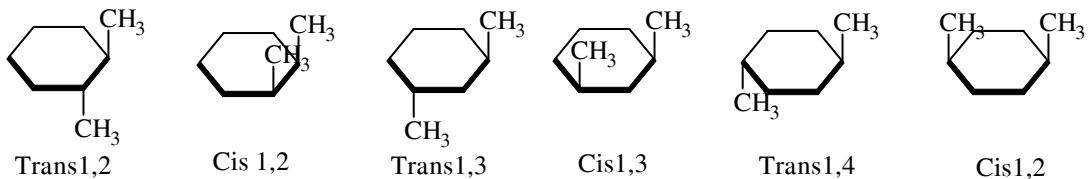
Hình 8.5. Liên kết axial và liên kết equatorial

Liên kết equatorial có năng lượng thấp và bền vững hơn liên kết axial (hình 8-6).



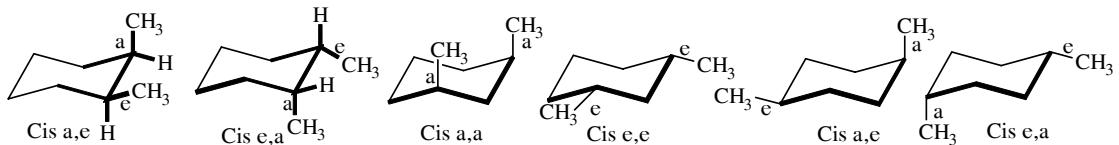
Hình 8.6: Sự chuyển đổi liên kết axial thành liên kết equatorial

Các nhóm thế có thể tích lớn và cấu tạo phức tạp thường tồn tại ở dạng equatorial. Hợp chất thế 2 lần của cyclohexan tồn tại các đồng phân hình học.



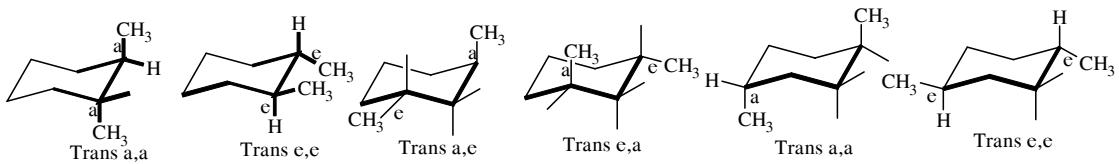
Hình 8.7: Các đồng phân hình học của dimethylcyclohexan

Từ các đồng phân hình học (hình 8-7) lại có các cấu dạng khác nhau.



Hình 8.8: Các đồng phân cấu dạng của cis - dimethylcyclohexan

Trên hình 8-8 là các cấu dạng của cis-dimethylcyclohexan ở các vị trí khác nhau. Tương tự cũng có các cấu dạng trans-dimethylcyclohexan (hình 8-9)

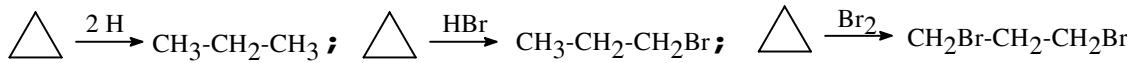


Hình 8.9: Các đồng phân cấu dạng của trans - dimethylcyclohexan

1.5. Tính chất hóa học của cycloalkan

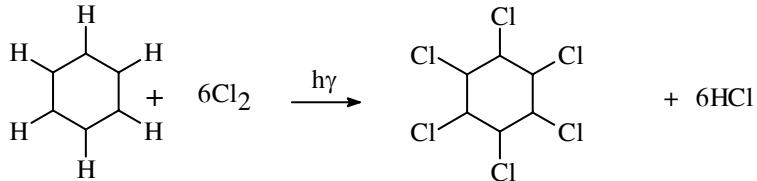
Các vòng 3, 4 cạnh thể hiện tính chất chưa no. Phản ứng cộng hợp và vòng bị phá vỡ.

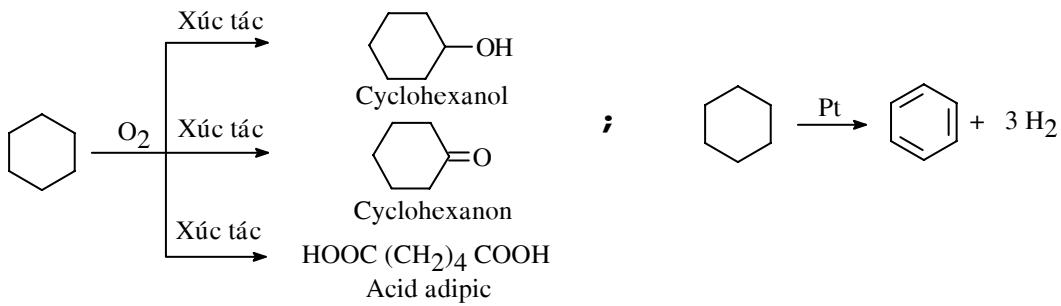
Các cyclopropan không tác dụng với kali permanganat và ozon.



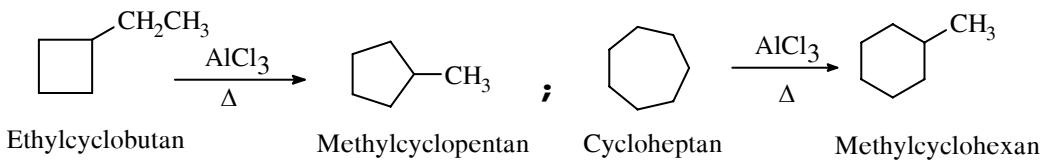
Các cyclohexan thể hiện tính chất của hydrocarbon no. Có phản ứng thế halogen khi có xúc tác là ánh sáng. Khi có mặt xúc tác thích hợp, cyclohexan có thể bị oxy hóa tạo thành cyclohexanol, cyclohexanon hoặc vòng bị vỡ tạo acid adipic.

Cyclohexan bị dehydro hóa khi có xúc tác là Pt hoặc Pd.





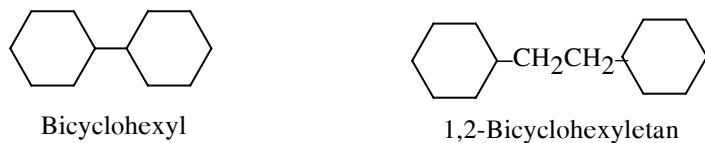
Tính chất đặc biệt của các hợp chất cycloalkan là có thể tham gia phản ứng chuyển vị để tăng hay giảm độ lớn của vòng.



2. HỢP CHẤT ĐA VÒNG

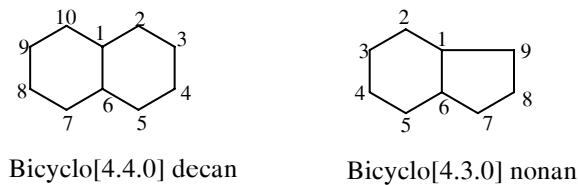
2.1. Hợp chất đa vòng cô lập

Hợp chất có 2 vòng cô lập liên kết với nhau trực tiếp hoặc bởi một mạch carbon.



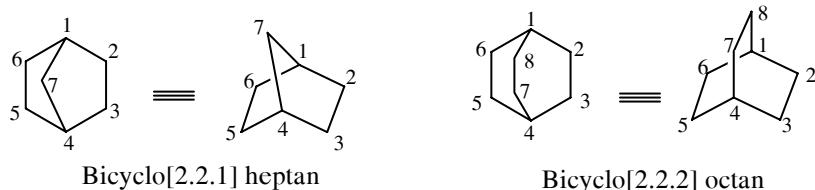
2.2. Danh pháp hợp chất vòng ngưng tụ

Hợp chất vòng ngưng tụ là những hợp chất mà các vòng có cạnh chung với nhau.

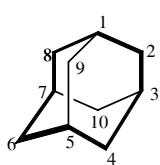


2.3. Hợp chất đa vòng có mạch cầu carbon

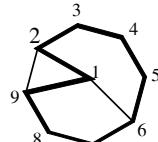
Hợp chất vòng có cầu là hợp chất không có cạnh chung nhưng có các nguyên tử carbon **chung** cho các vòng. Nguyên tử carbon chung là nguyên tử **đầu cầu**.



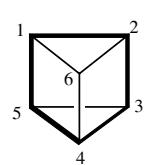
Có thể có hợp chất 3, 4 vòng



Tricyclo[3.3.1.0^{3,7}] decan



Tricyclo[3.3.1.0^{2,9}] decan



Tetracyclo [2.1.1.0^{2,6,0^3,5}] hexan

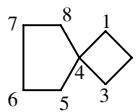
Chú ý: 1^{3,7} chỉ rõ mạch có 1 carbon và 2 carbon đầu cầu là carbon số 3 và số 7; 0^{2,6} chỉ rõ mạch không có carbon và 2 carbon đầu cầu là carbon số 2 và số 6.

Hệ thống hợp chất đa vòng có danh pháp phức tạp. Theo danh pháp IUPAC, để gọi tên hợp chất đa vòng phải xác định số mạch carbon. Số mạch carbon tương ứng với số vòng (bicyclo, tricyclo, tetracyclo). Tìm vòng chính có số carbon nhiều nhất. Chọn mạch cầu là mạch dài nhất tạo bicyclo chính. Đánh số trên vòng bicyclo chính xuất phát từ carbon đầu cầu và đến đầu cầu kia từ mạch cầu dài nhất đến ngắn nhất (chú ý nguyên tắc tổng số nhỏ nhất). Sau đó xác định tiếp các mạch cầu còn lại và chỉ rõ số nguyên tử carbon có trên mạch cầu đó. Số nguyên tử carbon trên mỗi mạch cầu (không kể carbon đầu cầu) được đặt trong ngoặc vuông theo thứ tự từ lớn đến nhỏ. Tên của hợp chất đa vòng là tên của hydrocarbon có tổng số carbon tạo vòng.

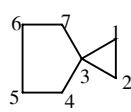
2.4. Hợp chất vòng spiran

Từ "spiro" có nghĩa là xoắn. Hydrocarbon no loại này chỉ rõ các vòng liên kết với nhau bằng nguyên tử carbon chung. Nguyên tử carbon này gọi là carbon spiro. Có hợp chất spiro, dispiro, trispiro

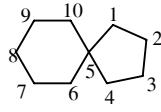
Đánh số carbon xuất phát từ vòng bé và bắt đầu ở carbon gần carbon spiro và theo chiều sao cho carbon spiro (carbon chung) có số bé nhất. Số carbon trên mỗi mạch đặt trong dấu móc và theo chiều đánh số.



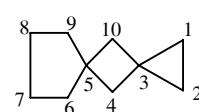
Spiro[3.4] octan



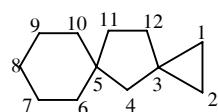
Spiro[2.4] heptan



Spiro[4.5] decan



Dispiro[2.1.4.1] decan



Dispiro[2.1.5.2] dodecan

BÀI TẬP

1. Vẽ các đồng phân hình học có thể có của các đồng phân của cyclohexan có CTPT C₉H₁₈. Gọi tên các đồng phân đó.

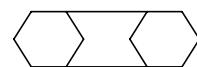
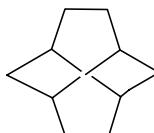
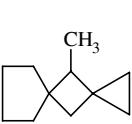
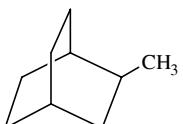
2. Vẽ các cấu dạng có thể có của diclocyclohexan.

3. Viết CTCT của các chất có tên gọi sau:

a. Bicyclo[4.1.0] heptan; b-Bicyclo[3.2.0]heptan ; c-Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan

d. Spiro [3.3] heptan; e-Spiro [4.4] nonan; f- Dispiro [5.1.6.2] hexadecan

4. Gọi tên theo danh pháp IUPAC của các chất có công thức sau:



Chương 9

ALKEN - HYDROCARBON ETYLENIC (C_nH_{2n})

MỤC TIÊU HỌC TẬP

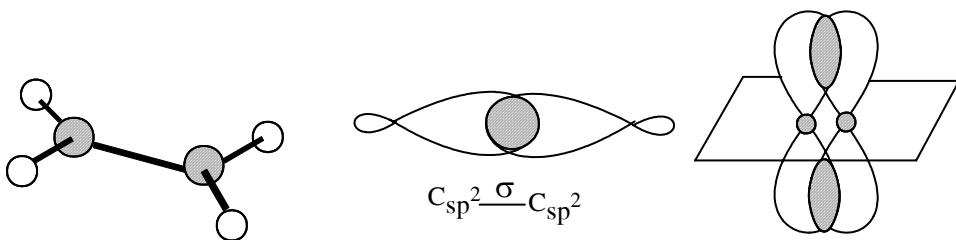
1. Trình bày được cấu tạo alken, xác định đồng phân hình học và danh pháp Z-E của chúng.
2. Nêu được các tính chất hóa học của alken.

Alken còn gọi là olefin. Chúng là những hydrocarbon chưa no, không vòng, trong phân tử có một nối đôi. Alken có công thức tổng quát C_nH_{2n} .

Đối với hợp chất vòng có một nối đôi có công thức tổng quát C_nH_{2n-2} và gọi là cycloalken, cycloolefin, hydrocarbon vòng chưa no.

1. CẤU TẠO CỦA ALKEN

Sáu nguyên tử của phân tử ethylen nằm trong một mặt phẳng. Liên kết σ của C – C tạo thành do xen phủ của orbital sp^2 . Liên kết π được tạo thành do 2 orbital p tự do xen phủ với nhau. Mặt phẳng chứa liên kết π thẳng góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử carbon và hydro của ethylen. Orbital s của hydro và orbital sp^2 của carbon xen phủ với nhau tạo thành liên kết σ của H–C (hình 9-1).



Hình 9.1: Các nguyên tử H, C của ethylen nằm trên một mặt phẳng

Liên kết σ tạo thành do 2 carbon lai hóa sp^2

Liên kết π tạo thành do 2 orbital p tự do

Độ dài liên kết của H–C là 1,076 Å, của C=C là 1,330 Å

Góc liên kết H–C–H là 116, 6°. Góc liên kết H–C=C là 121,7°.

2. ĐỒNG PHÂN

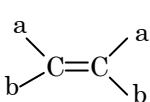
2.1. Đồng phân cấu tạo

Ngoài đồng phân về mạch carbon, alken còn có các đồng phân do vị trí của nối đôi. Do đó alken có số đồng phân cấu tạo nhiều hơn alkan có cùng số carbon tương ứng.

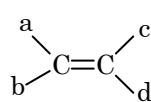
Alken	Số đồng phân	Alkan	Số đồng phân
Buten C ₄ H ₈	3	Butan C ₄ H ₁₀	2
Penten C ₅ H ₁₀	5	Pentan C ₅ H ₁₂	3
Hexen C ₆ H ₁₂	12	Hexan C ₆ H ₁₄	5

2.2. Đồng phân hình học - Đồng phân cis-trans

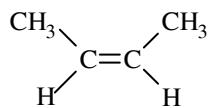
Các nhóm thế không thể quay tự do chung quanh liên kết đôi mà tồn tại một cách tương đối về hai phía của liên kết đôi. Do đó alken có đồng phân hình học. Hai nhóm thế cùng phía so với mặt phẳng π thì gọi là đồng phân *cis*. Hai nhóm thế khác phía so với mặt phẳng π thì gọi là đồng phân *trans*.



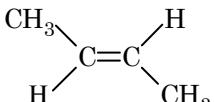
Có đồng phân cis-trans



Có đồng phân Z-E

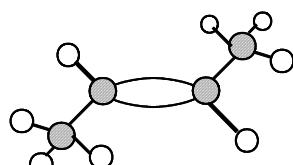
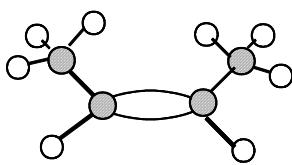


Cis -2-butene

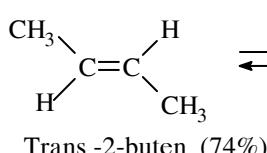


Trans -2-butene

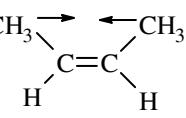
Có thể hình dung mô hình phân tử 2-butene như sau.



Dạng *trans* bền hơn dạng *cis* vì dạng *trans* có năng lượng thấp. Trong dạng *cis* các nhóm thế cùng phía có tác dụng đẩy nhau.



Trans -2-butene (74%)



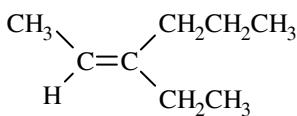
Cis-2-butene (23%)



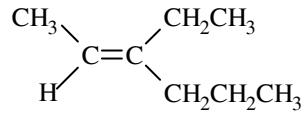
1-butene (3%)

Đồng phân *cis-trans* tồn tại khi các nhóm thế chung quanh liên kết đôi có $a \neq b$

Các nhóm thế chung quanh liên kết đôi có $a \neq b \neq c \neq d$ thì có đồng phân Z - E.



Z -3-ethyl-2-hexen



E -3-ethyl-2-hexen

Chú ý: Các từ *cis - trans* hoặc *Z (zusammen - cùng phía)* - *E (entgegen - khác phía)* là các danh pháp để chỉ đồng phân hình học trong các trường hợp khác nhau.

3. DANH PHÁP

3.1. Danh pháp thông thường

Gọi tên alken bằng cách lấy tên alkan có số carbon tương ứng thay tiếp vĩ ngữ "an" thành "ylen".

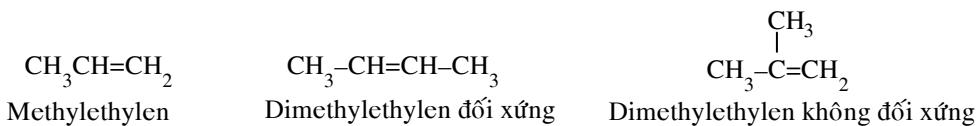


Ethylen Propylen Butylen

Danh pháp này chỉ để gọi tên những alken đơn giản

3.2. Danh pháp ethylen

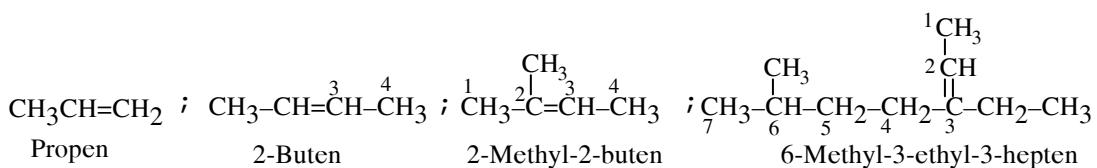
Có thể xem các alken đơn giản như là dẫn xuất của ethylen. Nguyên tử hydro của ethylen lần lượt được thay thế bởi các gốc alkyl. Sự thay thế này có thể đổi xứng hoặc không đổi xứng ở hai đầu liên kết đôi.



3.3. Danh pháp IUPAC

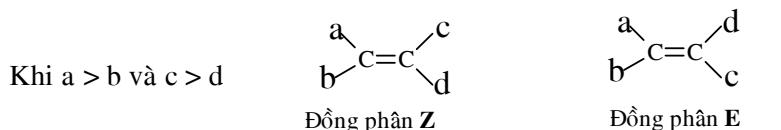
- Gọi tên như hydrocarbon no và thay vĩ ngữ "an" bằng vĩ ngữ "en"
- Chọn mạch chính là mạch dài nhất chứa liên kết đôi.
- Đánh số carbon trên mạch chính sao cho nối đôi có số bé nhất.

Vị trí nhánh + Tên nhánh + Số chỉ vị trí nối đôi + Tên mạch chính + en



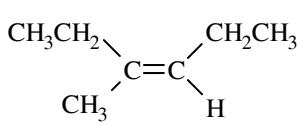
3.4. Danh pháp Z - E

Danh pháp Z- E dùng để gọi tên các đồng phân hình học mà các nhóm thế chung quanh liên kết đôi hoàn toàn khác nhau. Theo quy ước 2 nhóm thế trên 2 carbon của liên kết đôi có độ lớn nhất sắp xếp về một phía của mặt phẳng thì gọi là đồng phân Z và ngược lại gọi là đồng phân E.

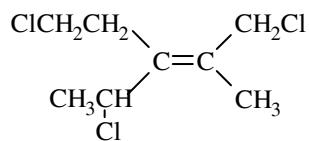


Xác định độ lớn nhóm thế theo quy ước Cahn -Ingold-Prelog, danh pháp R,S

R- Rectus - bên phải, **S** - Sinister - bên trái



Z -3-methyl-3-hexen



E -1,4-diclo,2-methyl-3-(2-clorethyl) -2-penten

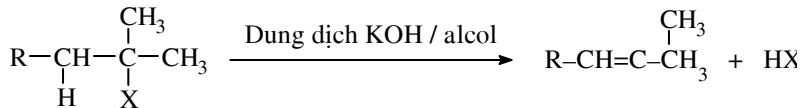
4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

4.1. Tách hydro halogenid từ các dẫn xuất monohalogen

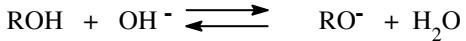
Các dẫn xuất monohalogen no, đặc biệt là dẫn xuất bậc ba, khi tương tác với các dung dịch base mạnh như KOH, NaOH, EtONa trong alcol và đun nóng sẽ bị tách một phân tử hydrohalogenid tạo ra alken tương ứng. Tùy cấu tạo của dẫn xuất halogen no, alken thu được có thể là một hỗn hợp đồng phân và một lượng nhỏ sản phẩm của phản ứng thế ái nhân là ether.

Sự tách loại HX theo khả năng: R-I > R-Br > R-Cl > R-F .

Vì năng lượng liên kết: C-I 51 kcal.mol⁻¹; C-Br 58 ; C-Cl 81 ; C-F 116



Dung dịch KOH/alcol khi đun nóng đã xảy ra sự cân bằng sau:

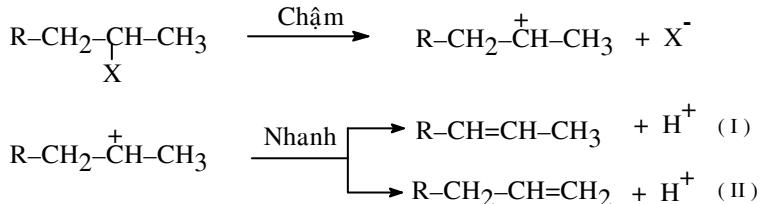


Sự tách loại HX tuân theo **qui tắc Zaixep**.

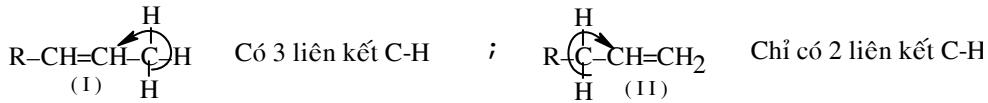
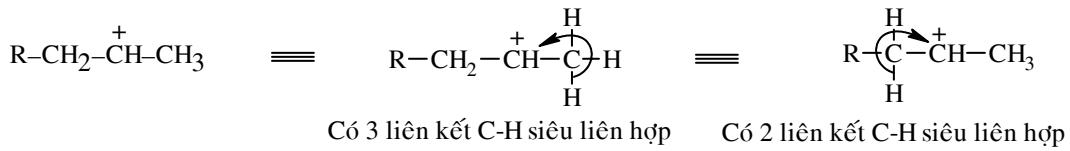
Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen, X sẽ bị tách cùng với nguyên tử hydro gắn tại nguyên tử carbon ở liên ben cạnh có bậc cao nhất.

Qui tắc Zaixep đúng cả trong hai trường hợp tách loại E₁ và E₂.

4.1.1. Phản ứng tách loại E₁ ở alkylhalogenid

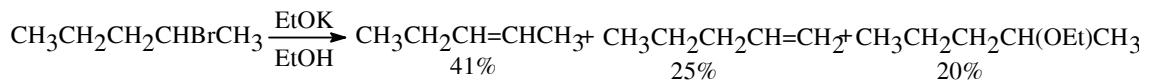


Nếu X cùng tách loại với H ở bậc cao hơn sẽ hình thành olefin (I). Olefin (I) có năng lượng thấp hơn so với olefin (II) vì hiệu ứng siêu liên hợp của CH₃ với liên kết đôi C = C có số liên kết C - H nhiều hơn.



4.1.2. Phản ứng tách loại E_2 ở alkylhalogenid

Phản ứng E₂ xảy ra trong điều kiện có base mạnh và dung môi kém phân cực.

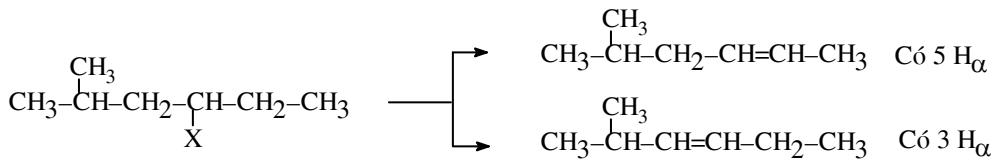


Trong cơ chế E_2 có thể hình thành trạng thái chuyển tiếp sau:

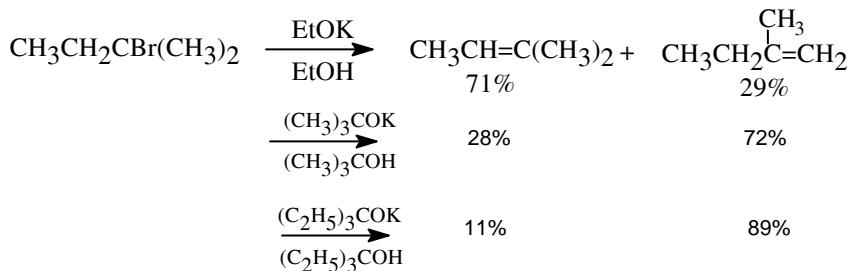


Trong trường hợp tách loại theo cơ chế E_2 (cũng như E_1) sản phẩm tạo thành tuân theo quy tắc:

Khi tách HX khỏi dẫn xuất halogen sẽ thu được olefin có số nguyên tử H_α đối với liên kết đôi là lớn nhất



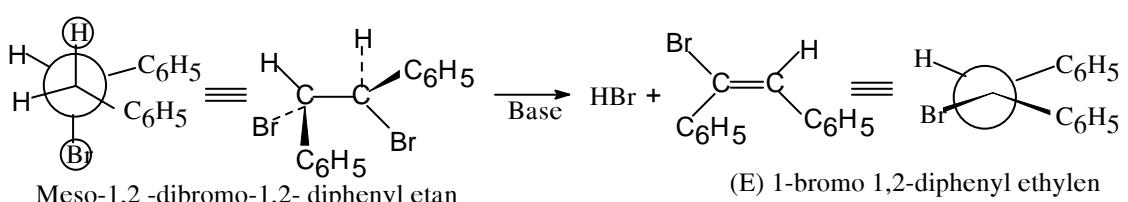
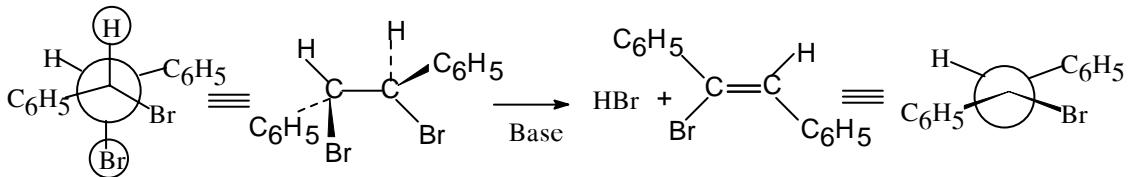
Hiệu suất olefin thu được phụ thuộc vào điều kiện phản ứng.



Tốc độ phản ứng E₂ phụ thuộc vào nồng độ của alkylhalogenid, nồng độ base và phụ thuộc vào bản chất của nhóm X.

Phản ứng có ảnh hưởng bởi các liên kết: Liên kết C–X dễ bị cắt đứt hơn liên kết C–H.

Phản ứng có tính lập thể: Nguyên tử hydro và nguyên tử X bị tách phải luôn luôn ở trên cùng một mặt phẳng.

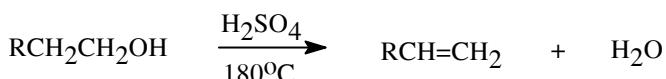


4.2. Tách loại nước từ alcol

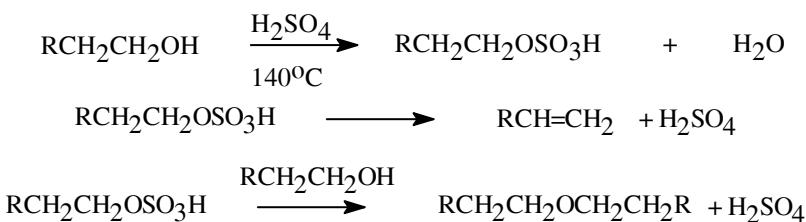
Có thể tiến hành tách loại nước khỏi alcol no theo 2 phương pháp:

4.2.1. Ở pha lỏng

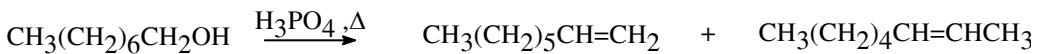
Đun nóng alcol với acid mạnh (H_2SO_4 , H_3PO_4) hoặc với $KHSO_4$ sẽ tạo alken.



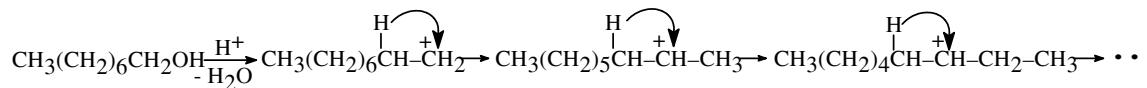
Phản ứng xảy ra qua giai đoạn tạo ester vô cơ sau đó sẽ hình thành alken hoặc sản phẩm phụ là ether.



Đối với những alcol bậc 1 có số carbon $n \geq 4$ thì tạo hỗn hợp các alken. Ví dụ khi loại nước khỏi 1-octanol có thể tạo thành hỗn hợp các alken:

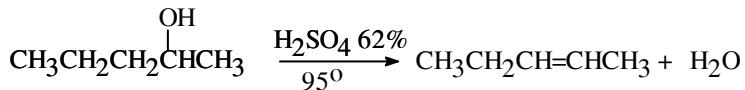


Có hiện tượng trên là do sự chuyển vị của hydro trong carbocation tạo thành.

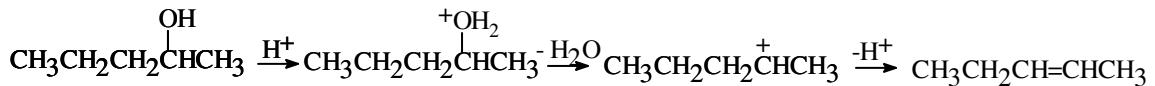


Phương pháp này được dùng để thay đổi vị trí của chức alcol.

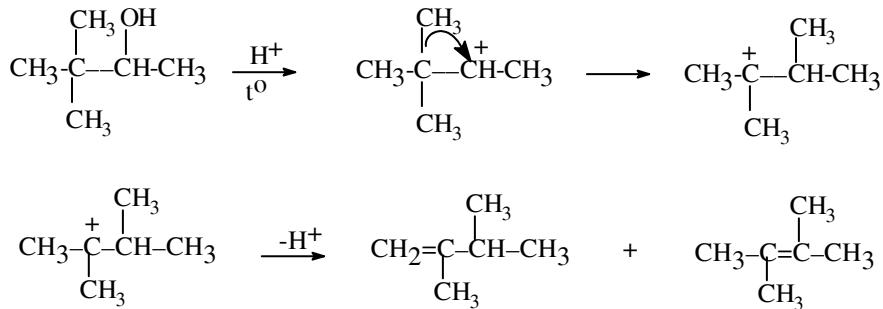
Alcol bậc 2, bậc 3 dễ loại nước trong môi trường acid. Phản ứng theo cơ chế E₁.



Cơ chế E₁

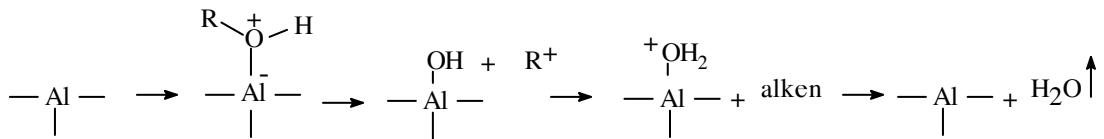
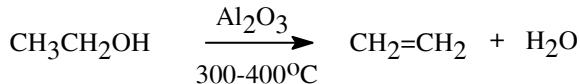


Có trường hợp xảy ra sự chuyển vị:



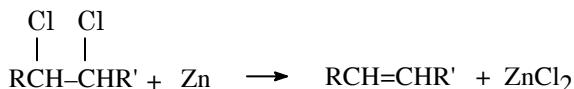
4.2.2. Ông pha hơi

Alcol dưới tác dụng của Al₂O₃ ở 350 - 400°C cũng tạo alken theo cơ chế:



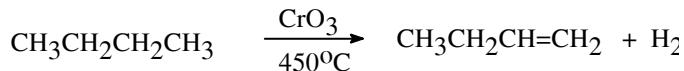
4.3. Từ dẫn xuất dihalogen

Sự tương tác giữa dihalogen trên 2 carbon liền nhau với bột kim loại (Zn,Cu) sẽ thu được alken.

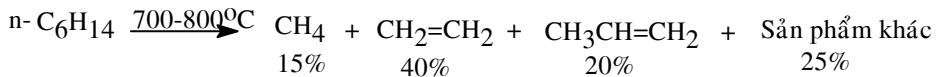


4.4. Phương pháp dehydro hóa, cracking hydrocarbon no

Trong công nghiệp các alken thường được điều chế bằng cách dehydro hóa các alkan dưới tác dụng của xúc tác thích hợp (Ví dụ crom trioxyd ở 450°C). Từ butan, isobutan điều chế được buten và isobutylene.



Các alken cũng được tạo thành khi nhiệt phân C, cracking các hydrocarbon no.



Propen là nguyên liệu để sản xuất polypropylen. Alken quan trọng trong công nghiệp là buten và ethylen được điều chế bằng phương pháp dehydro hóa hoặc cracking nguyên liệu thu được từ dầu mỏ.

5. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Ba thành phần đầu tiên của dãy đồng đẳng ở điều kiện thường là các chất khí. Các thành phần trung bình là những chất lỏng. Các thành phần cao hơn là chất rắn. Tính chất vật lý đặc trưng của một vài chất hữu cơ được trình bày trong bảng 9-1.

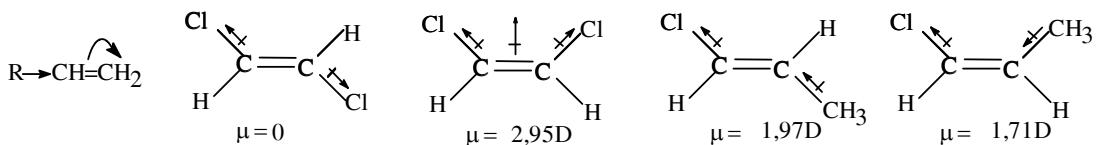
Bảng 9: Tính chất lý học của các alken

Công thức	Tên gọi	$t^0_{\text{chảy}}$	$t^0_{\text{sôi}}$	Tỷ khối
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethylen	-169,4	-103,9	0,566
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Propylen	-185,2	-47,0	0,609
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Buten	-130,0	-5,0	0,668
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	cis 2-Buten	-139,0	-3,5	0,635
$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	isoButylen	-140,0	-6,0	0,566
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-Penten	-138,0	+29,9	0,640
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	2-Penten	-139,0	+36,4	0,651
$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}=\text{CH}_2$	3-Methyl-1-butene	-135,0	+25,0	0,648
$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CHCH}_3$	2-Methyl-2-butene	-124,0	+38,4	0,668

Phổ hồng ngoại:

Liên kết $-\text{C}=\text{C}-$ alken có vạch hấp thụ gần 1650 cm^{-1} . Tuy nhiên cường độ và trị số của vạch này còn phụ thuộc vào cấu tạo phân tử của alken (liên hợp với $-\text{C}=\text{C}-$ hoặc $-\text{C}=\text{O}$). Các vạch hấp thụ do dao động của liên kết C-H của nhóm $-\text{CH}=\text{CH}_2$ có tần số khoảng $3100, 1420$ và 915 cm^{-1}

- Liên kết đôi dễ bị phân cực. Phân tử alken có momen lưỡng cực thay đổi tùy thuộc vào cấu tạo của alken.



6. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trong liên kết đôi, năng lượng liên kết σ lớn hơn năng lượng liên kết π . Độ chênh lệch vào khoảng 20 kcal.mol⁻¹. Điều này giải thích tính kém bền của liên kết π và khả năng phản ứng cao của liên kết đôi. Liên kết đôi là trung tâm phản ứng của alken. Các phản ứng quan trọng nhất đối với alken là phản ứng cộng, phản ứng oxy hóa và phản ứng trùng hợp.

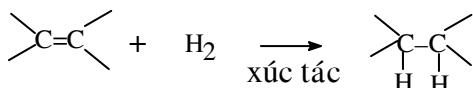
6.1. Phản ứng cộng hợp

Liên kết π bị bẻ gãy và kết hợp với hai nguyên tử hoặc 2 nhóm nguyên tử mới tạo hợp chất no. Liên kết đôi -C=C- có tính ái nhau. Sơ đồ chung của phản ứng cộng hợp vào nối đôi như sau:

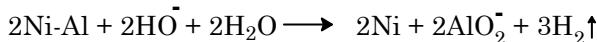


6.1.1. Phản ứng hydro hóa có xúc tác

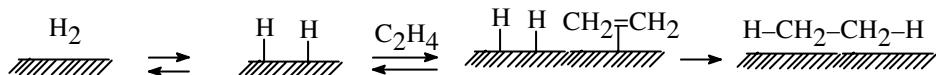
Công hợp hydro vào alken tạo alkan. Phản ứng chỉ xảy ra khi có xúc tác. Xúc tác thường dùng là Pt, Pd hoặc Ni. Phản ứng tỏa nhiệt ($\Delta H^0 = -32,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$).



Dạng nickel hoạt động mạnh là "nickel Raney". Nickel Raney được điều chế từ hợp kim nickel-nhôm. Khi chế hóa hợp kim này với dung dịch NaOH, nhôm bị hòa tan. Nickel thu được ở trạng thái bột rất mịn và dễ bốc cháy. Nickel Raney hình thành theo phản ứng:

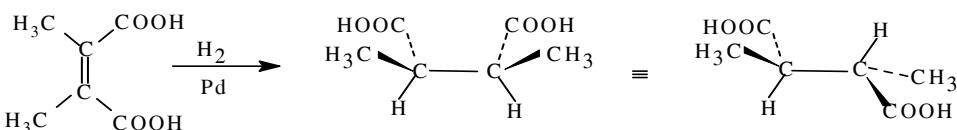


Các hợp chất của lưu huỳnh, phosphor, arsen làm mất tác dụng hoạt hóa của các xúc tác. Phản ứng hydro hóa alken xảy ra trên bề mặt của xúc tác và theo cơ chế cộng hợp cis.



Bề mặt xúc tác

Sự cộng hợp cis vào liên kết đôi có thể trình bày trong phản ứng sau:



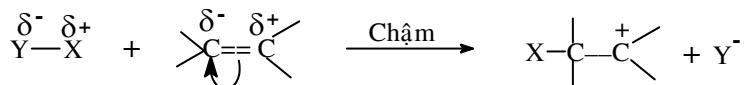
Phản ứng hydro hóa có xúc tác do Sabachie và Sendoren phát minh năm 1899 và trở thành phương pháp quan trọng và phổ biến của hóa hữu cơ.

6.1.2. Phản ứng cộng hợp ái điện tử (A_E)

Phản ứng xảy ra giữa alken và tác nhân ái điện tử (electrophile). Có 2 giai đoạn sau:

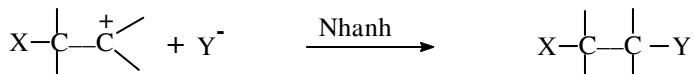
Giai đoạn I

Tác nhân ái điện tử kết hợp với carbon của liên kết đôi giàu điện tử π hơn để hình thành ion carboni. Đây là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng.

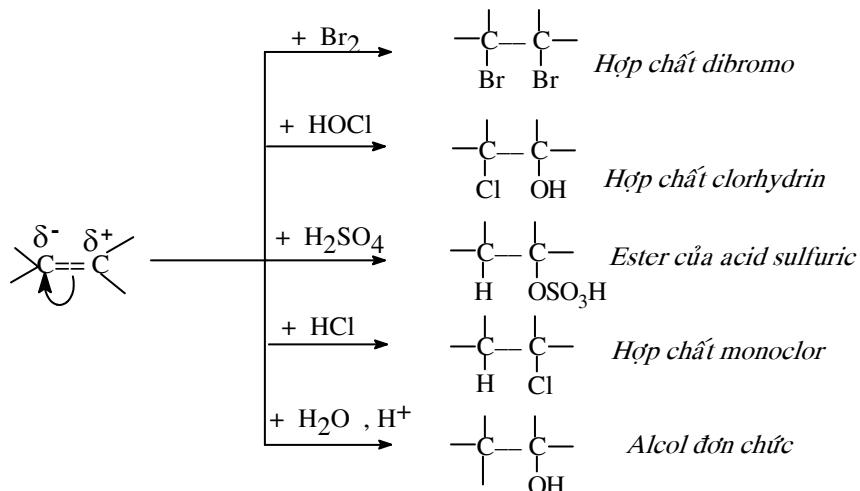


Giai đoạn II

Ion carboni kết hợp với phần còn lại của tác nhân tích điện âm.

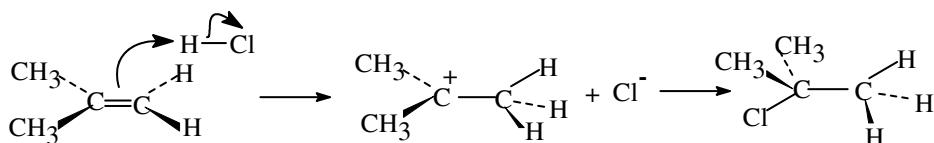


Các tác nhân phản ứng halogen X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2), các hydrohalogenid HX (HCl , HBr), các acid hypohalogenid HOX ($HOCl$, $HOBr$), nước, acid sulfuric đều cộng hợp vào liên kết đôi của alken theo cơ chế ái điện tử và tạo thành hợp chất no tương ứng.

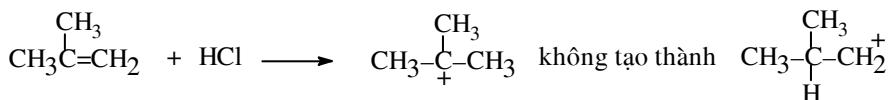


- Cộng hợp HX*

2-Methylpropen cộng hợp với HCl . Trước tiên liên kết đôi tác dụng với proton H^+ tạo thành carbocation trung gian. Sau đó carbocation kết hợp với ion clorid Cl^- và tạo thành tert-butylclorid.



Alken không đổi xứng tác dụng với proton tạo thành carbocation bền vững.



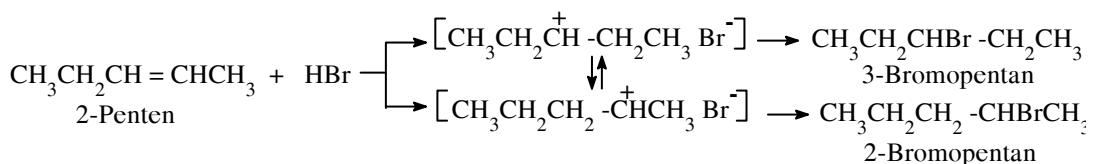
Phản ứng xảy ra theo qui tắc Markonikov

Các hydrohalogenid cộng vào liên kết đôi theo khả năng $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

Tác dụng của dung dịch nước clor hoặc brom với alken tạo sản phẩm halogenohydrin. Trong trường hợp này tác nhân phản ứng là acid hypoclorơ HOCl hoặc hypobromơ HOBr

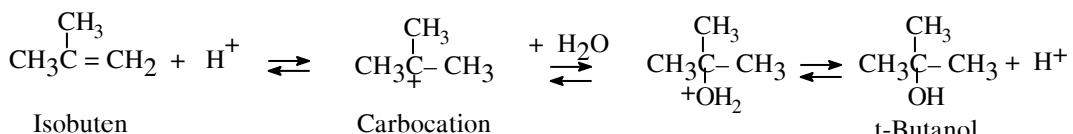


Carbocation trung gian có thể bị chuyển vị hydro cho nên khi alken tác dụng với HX có thể tạo ra hỗn hợp các alkylhalogenid.



- Cộng hợp với nước H_2O*

Hydrat hóa alken là phương pháp quan trọng để điều chế alcol trong công nghiệp. Phản ứng cộng hợp nước thường xảy ra trong môi trường acid. Phản ứng qua giai đoạn tạo carbocation trung gian. Carbocation tác dụng với nước để tạo thành alcol.



Các quy tắc định hướng trong phản ứng cộng hợp vào alken

- Quy tắc Markonikov*

Trong phản ứng cộng hợp, tác nhân không đổi xứng (HX...) tác dụng với một alken không đổi xứng thì nguyên tử hydro của HX sẽ tấn công vào nguyên tử carbon của nối đôi có nhiều hydro hơn, còn X sẽ tấn công vào nguyên tử carbon còn lại của nối đôi.



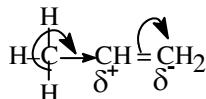
Có thể giải thích theo các trạng thái của phản ứng.

- Trạng thái tĩnh*

Trong phân tử propylen do tác dụng đẩy điện tử của nhóm methyl về phía liên kết đôi (hiệu ứng $+I$ và hiệu ứng siêu liên hợp) làm cho liên kết này phân cực.

Mật độ điện tử π dịch chuyển về phía nhóm CH_2 (carbon bậc thấp) và nhóm này mang một phần điện tích âm δ^- , còn nhóm methyl $\equiv\text{CH}$ mang một phần điện tích dương δ^+ .

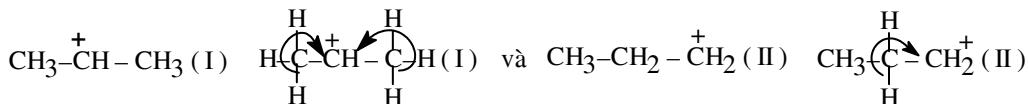
Do đó sự phân bố mật độ điện tử trong phân tử propylen có thể trình bày như sau.



Khi cho H^+Cl^- tác dụng với propylen, phân cation H^+ (tác nhân ái điện tử) sẽ tấn công vào carbon mang điện tích âm δ^- và phân anion Cl^- tấn công vào carbon có điện tích dương δ^+ .

- Trạng thái động

Vì phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp ái điện tử (A_E), giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn của H^+ tấn công vào phân tử propylen. Giả thiết có 2 carbocation tạo thành:



Phản ứng xảy ra theo quá trình nào là phụ thuộc vào năng lượng và độ bền của carbocation trung gian. Carbocation có năng lượng càng thấp và độ bền càng lớn khi điện tích dương trên nguyên tử carbon của carbocation càng được giải tỏa.

Điều đó xảy ra khi điện tích dương của carbon liên hợp với càng nhiều điện tử σ của các liên kết C-H.

Carbocation có độ bền càng lớn thì thời gian tồn tại càng lâu và dễ hình thành.

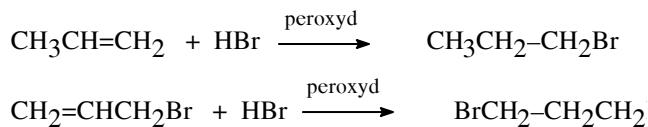
Carbocation (I) liên hợp với 6 liên kết $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$. Carbocation (II) chỉ liên hợp với 2 liên kết $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$. Do đó ion (I) bền và dễ hình thành hơn ion (II).

Điều đó giải thích vì sao khi cộng hợp HCl vào propylen thì isopropylchlorid là sản phẩm chủ yếu. Trên cơ sở giải thích sự cộng hợp vào alken theo quan điểm trạng thái động, có thể phát biểu quy tắc Markonikov như sau:

Phản ứng cộng hợp ái điện tử vào alken xảy ra chủ yếu qua dạng ion carboni trung gian có độ bền lớn nhất

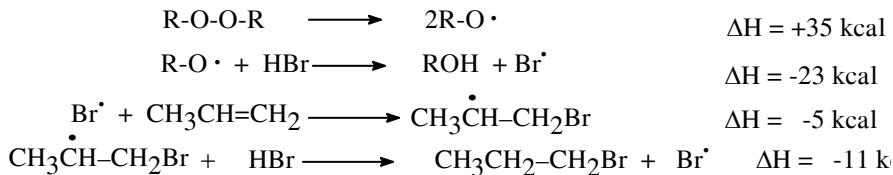
- *Phản ứng cộng trái qui tắc Markonikov - Hiệu ứng Kharasch*

Khi cộng hợp HBr vào hợp chất có nối đôi với sự có mặt của một ít peroxyd thì sản phẩm tạo thành trái quy tắc Markonikov



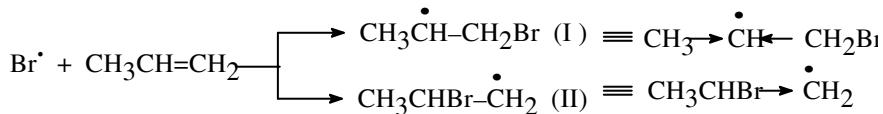
Các peroxyd như dibenzoylperoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$, Peracetic CH_3COOOH .

Ảnh hưởng của peroxyd đối với phản ứng cộng hợp gọi là hiệu ứng peroxyd hoặc hiệu ứng Kharasch. Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp gốc qua các giai đoạn sau:



Phản ứng kết thúc khi các gốc tự do kết hợp với nhau $Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$

Có thể giải thích sự tạo ra sản phẩm trái với sản phẩm Markonikov bằng độ bền của gốc tự do tạo thành. Khi nguyên tử brom $Br\cdot$ tác dụng với alken có khả năng tạo ra 2 gốc tự do (I) và (II). Gốc tự do (I) bền và dễ hình thành hơn (II). Gốc tự do (I) chịu ảnh hưởng của 2 gốc đẩy điện tử về phía carbon mang điện tử đơn độc.

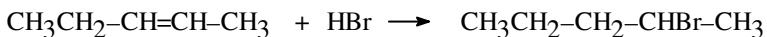


Khả năng tạo thành và độ bền của gốc tự do giảm dần theo thứ tự:

Gốc bậc 3 > Gốc bậc 2 > Gốc bậc 1

• Qui tắc Wagner

Tác nhân không đổi xứng tác dụng với alken, trong đó hai nguyên tử carbon mang nối đôi là đồng bậc liên kết với 2 gốc alkyl khác nhau là methyl thì phân anion X^- của tác nhân sẽ kết hợp với carbon của nối đôi mang nhóm methyl.

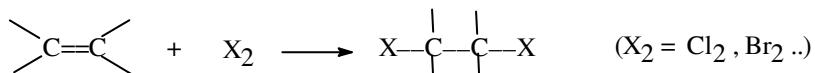


Có thể giải thích quy tắc trên theo quan niệm:

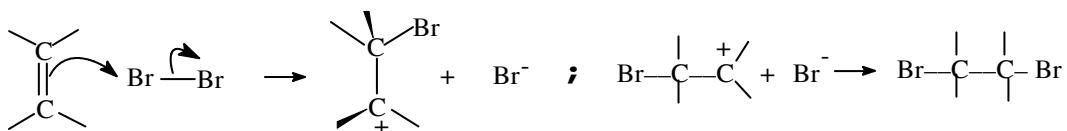
- Tạo carbocation trung gian bền vững.
- Giải thích theo hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng siêu liên hợp.

• Cộng hợp Halogen

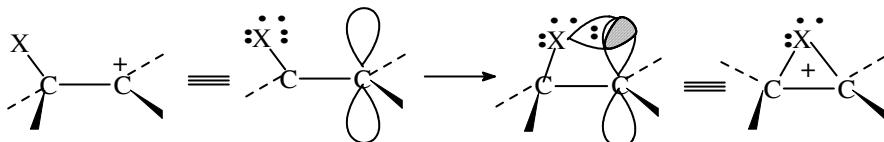
Là phản ứng quan trọng của liên kết đôi



Phản ứng xảy ra nhanh. Có thể xem phản ứng này như là một phản ứng thế ái nhán vào nguyên tử halogen. Alken là tác nhân ái nhán. Phân tử alken tấn công vào phân tử halogen theo sơ đồ sau:

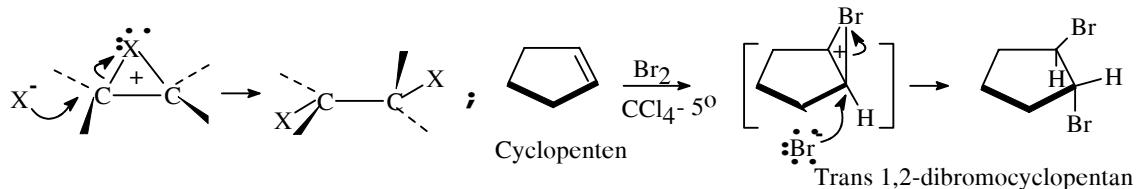


Trên carbocation có nguyên tử carbon thiếu điện tử và nguyên tử halogen có 3 cặp điện tử không liên kết. Chúng có khả năng tạo thành ion halonium vòng.



Sự tạo thành ion halonium vòng

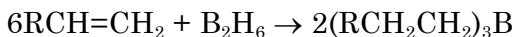
Vì vậy sự cộng hợp halogen có tính lập thể. Anion halogen X^- tương tác với vòng halonium từ phía ngược với halogen trong vòng. Sự cộng hợp halogen thường tạo thành sản phẩm *trans*. Điều đó thường thấy trong các hợp chất vòng chưa no.



Sản phẩm cộng hợp halogen với alken là chất trung gian trong tổng hợp hữu cơ.

6.2. Hydroboran hóa

Phản ứng của liên kết đôi với diboran B_2H_6 là một phản ứng quan trọng của alken. Liên kết B–H cộng vào liên kết đôi với hiệu suất cao và nhanh để tạo thành trialkylboran



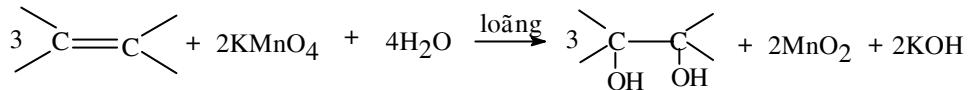
6.3. Phản ứng oxy hóa

Alken bị oxy hóa bởi các chất oxy hóa khác nhau.

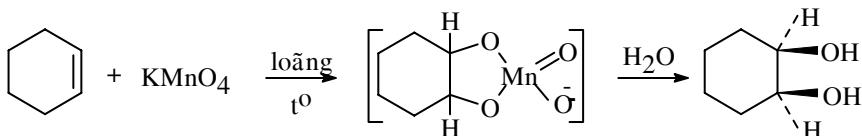
6.3.1. Với KMnO_4

Alken tác dụng nhanh với kali permanganat KMnO_4 . Sản phẩm tạo thành phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng.

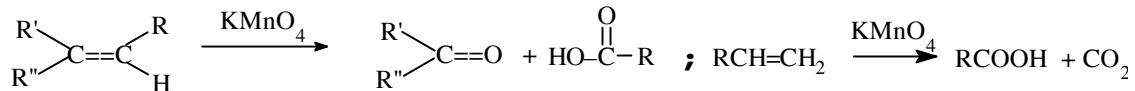
Với dung dịch kali permanganat loãng thì tạo thành diol cạnh nhau (glycol)



Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp *cis*



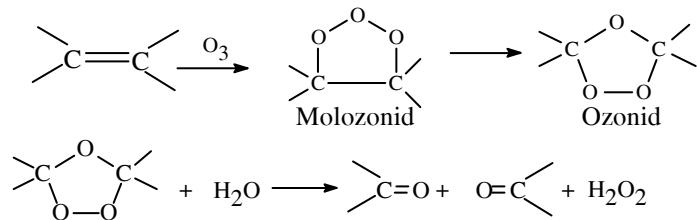
Với dung dịch kali permanganat đậm đặc, liên kết đôi bị cắt và tạo hỗn hợp ceton và acid carboxylic.



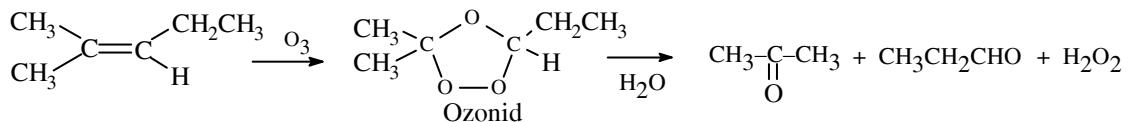
6.3.2. Vói ozon (O_3)

Phản ứng oxy hóa alken bằng ozon tạo thành aldehyd, ceton hoặc acid tùy thuộc cấu tạo của alken. Phản ứng trải qua giai đoạn tạo chất trung gian là ozonid.

Ozonid khó phân riêng được và bị thuỷ phân tạo thành sản phẩm.

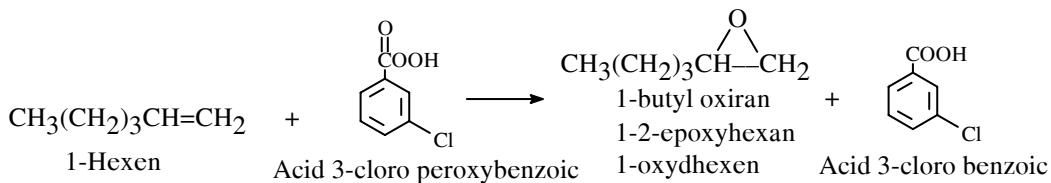
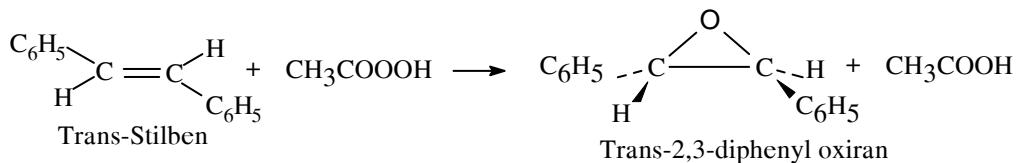


Có thể dùng phản ứng này để xác định cấu trúc của alken.



6.3.3. Vói các peroxyd

Alken bị oxy hóa bằng các peracid. Sản phẩm tạo thành là các oxiran (epoxyd)



6.4. Phản ứng trùng hợp (phản ứng polymer hóa)

Phản ứng trùng hợp các alken hoặc các hợp chất chưa no khác có tầm quan trọng đặc biệt trong công nghiệp hóa học. Có thể có sơ đồ chung $nA \rightarrow (A)_n$.

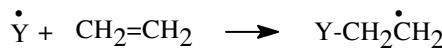
A là các monomer, (A) n là chất cao phân tử (polymer), n là hệ số trùng hợp.

Tùy theo bản chất và điều kiện phản ứng, sự trùng hợp xảy ra theo các cơ chế khác nhau. Polymer tạo thành có cấu tạo khác nhau và hệ số trùng hợp khác nhau. Cơ chế phản ứng trùng hợp có thể là cơ chế gốc, cơ chế ion (anion hoặc cation)

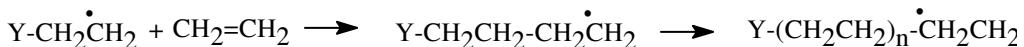
6.4.1. Phản ứng polymer hóa theo cơ chế gốc tự do

Xảy ra qua các giai đoạn.

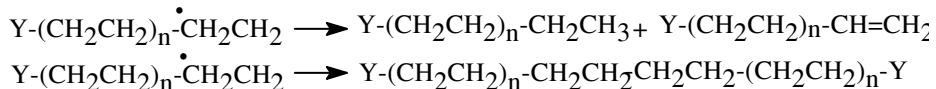
- Sự tạo gốc tự do:



- Sự phát triển mạch:



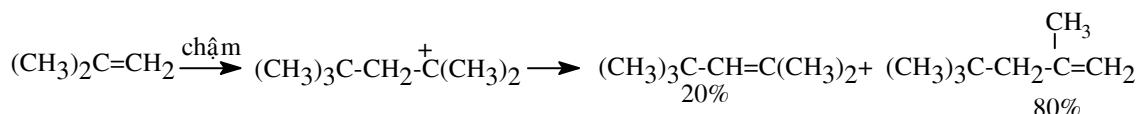
- Sự kết thúc phản ứng:



6.4.2. Phản ứng polymer hóa theo cơ chế cation

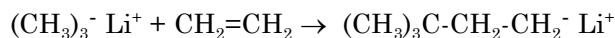
Có các quá trình

- Quá trình tạo cation: $(CH_3)_2C=CH_2 + H^+ \rightarrow (CH_3)_3C^+$
- Quá trình phát triển mạch polymer.
- Quá trình kết thúc
- Trong quá trình trùng hợp có các dimer, trimer được tạo thành



6.4.3. Phản ứng theo cơ chế anion

Xúc tác tạo anion thường là các hợp chất cơ kim.



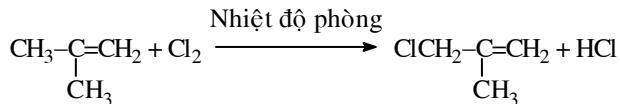
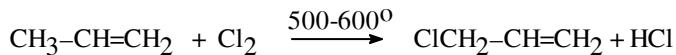
Hỗn hợp gồm $R_3Al + TiCl_4$ gọi là xúc tác Zigler -Natta được sử dụng trong phản ứng polymer hóa theo cơ chế anion.

Các polymer thường gặp: Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Teflon X-(CF-CF)_n-Y, Polystyren.

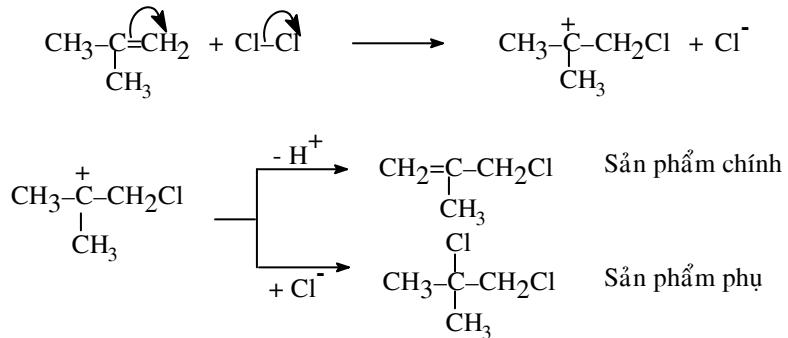
6.5. Phản ứng thế

6.5.1. Thế ở vị trí allyl

Tùy theo cấu tạo sự thế vào vị trí allyl xảy ra ở các điều kiện khác nhau

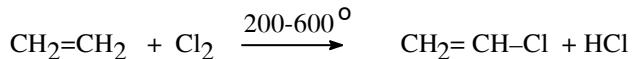


Phản ứng xảy ra theo cơ chế như sau:



6.5.2. Thể vào vị trí vinyl

Xảy ra ở điều kiện khó hơn sự thể vào vị trí allyl. Nguyên tử hydro liên kết với carbon có nối đôi (gọi là hydro vinyl) bằng liên kết $\sigma_{\text{C--H}}$. Liên kết $\sigma_{\text{C--H}}$ có năng lượng liên kết lớn hơn nhiều so với các liên kết C – H khác. Phản ứng theo cơ chế gốc.



Sự thể ở vị trí allyl còn thể hiện qua phản ứng tự oxy hóa

Các alken dễ xảy ra phản ứng oxy hóa tại vị trí allyl và tạo thành các peroxyd. Sự oxy hóa xảy ra ở nhiệt độ thường và bằng oxy không khí. Phản ứng này là nguyên nhân các dầu, mỡ bị oxy hóa.



7. CHẤT ĐIỂN HÌNH

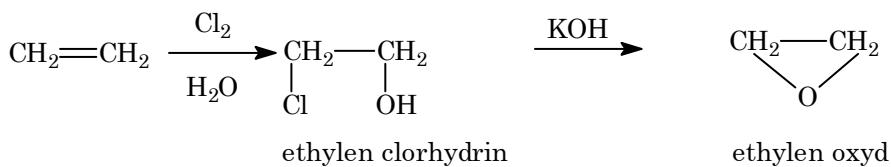
Ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Chất khí không màu, không mùi, hắc như không tan trong nước, hóa lỏng ở -105°C . Ethylen cháy cho ngọn lửa sáng hơn metan, tạo thành CO_2 và hơi nước

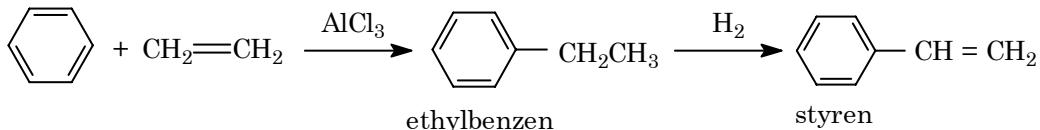
Hỗn hợp ethylen và oxy nổ mạnh vì phản ứng đốt cháy tỏa nhiều nhiệt, có thể dùng hỗn hợp này để cắt hàn kim loại như acetylen.

Ethylen kết hợp với nước tạo alcol ethylic.

Ethylen tác dụng với dung dịch clor trong nước tạo ethylen clorhydrin và từ clorhydrin có thể điều chế ethylen oxyd



Ethylen tác dụng với benzen xúc tác AlCl_3 tạo ethylbenzen, từ ethylbenzen tạo styren dùng sản xuất polystyren và cao su tổng hợp BuNa -S.



Trùng hợp ethylen tạo polyethylen là hợp chất cao phân tử có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và đời sống

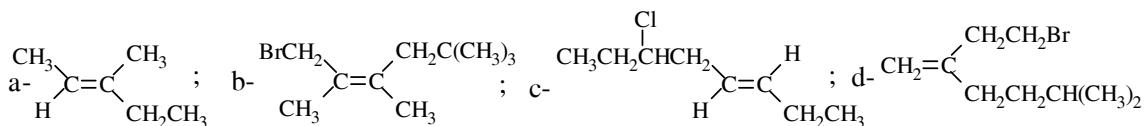
Ethylen có tác dụng kích thích sự hoạt động của các enzym làm quả mau chín, được dùng để dấm chín quả xanh như cà chua, chuối . . . ở nồng độ rất loãng.

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của các chất sau:

- a. 3-Methyl-1-penten; c. 2,2-Dimethyl-3-ethyl-1-octen.
b. 2,4-dimethyl-1-penten; d. Dipropylethylen không đổi xứng.
e. Diisopropylethylen đổi xứng.

Gọi tên theo IUPAC của các chất có CTCT dưới đây:



2. Khi đun nóng 3- bromo-2-methyl pentan với kiềm rượu thu được một hydrocarbon chưa no. Viết phương trình phản ứng. Trong các điều kiện ấy sẽ nhận được hydrocarbon nào, nếu đi từ:

- a. Isobutyl iodid. d. 4- Bromo-2,2 -dimethyl pentan.
b. 2-bromopentan. e. 2- Bromo-2-methyl butan.
c. 3-cloropentan.

3. Những hợp chất nào được tạo thành khi oxy hóa các chất dưới đây bằng dung dịch $KMnO_4$ loãng ở nhiệt độ thấp:

- a. 2-Hepten. b. Metyl isopropyl ethylen đối xứng. c. Trimethylethylen.

4. Hãy viết CTCT của các hydrocarbon ethylenic biết rằng ozonid của chúng bị thủy phân trong môi trường acid thì tạo thành các chất:

- a. Formaldehyd HCHO và aldehyd methylacetic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 - b. Aceton và aldehyd propionic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 - c. Methylisopropylketon $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ và formaldehyd.

Chương 10

ALKYN - HYDROCARBON ACETYLENIC (C_nH_{2n-2})

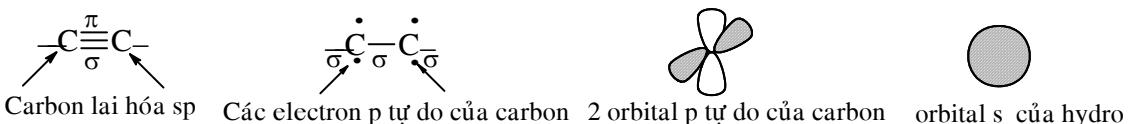
MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Trình bày được cấu tạo và gọi tên các alkyn.
2. Nêu được các tính chất hóa học của alkyn.
3. Viết được sơ đồ các phản ứng chuyển hóa tạo thành sản phẩm.

Alkyn hoặc hydrocarbon acetylenic là hợp chất không vòng chưa no có chứa một liên kết ba ứng với công thức chung C_nH_{2n-2}

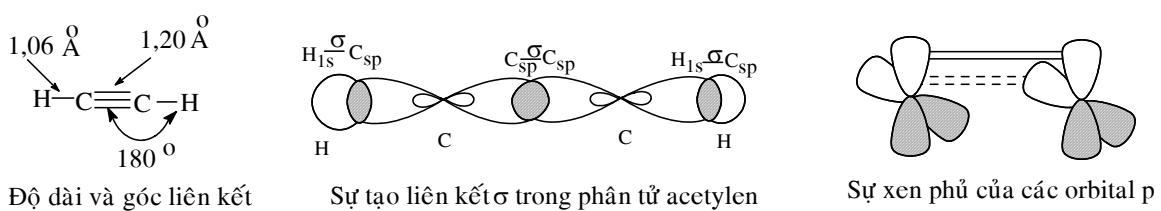
1. CẤU TRÚC ĐIỆN TỬ

Alkyn là những chất chứa liên kết ba $-C\equiv C-$. Nguyên tử carbon của nối ba ở trạng thái lai hóa **sp**. Liên kết ba gồm một liên kết σ và 2 liên kết π . Liên kết σ C-C được tạo thành do sự xen phủ với nhau của 2 orbital lai hóa sp của carbon. Sự xen phủ của orbital lai hóa sp của carbon với orbital s của hydro tạo thành liên kết σ C-H. Liên kết π của alkyn được tạo thành do sự xen phủ từng đôi một của các orbital p tự do của nguyên tử carbon lai hóa sp. Hai liên kết π của alkyn nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau.



Acetylen có cấu tạo thẳng. Độ dài liên kết $C \equiv C$ ($1,2\text{\AA}$) ngắn hơn liên kết $C - C$.

Liên kết $C - H$ ($1,06\text{\AA}$) ngắn hơn liên kết $C - H$ trong ethylen ($1,08\text{\AA}$) và trong etan ($1,10\text{\AA}$). Hình dưới đây mô tả sự tạo thành liên kết ba:



Độ dài và góc liên kết:
Năng lượng liên kết:

Đối với liên kết ba là $199,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$, của liên kết đôi là $145,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ và của liên kết đơn là $82,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Mật độ điện tử π tập trung chủ yếu ở khoảng

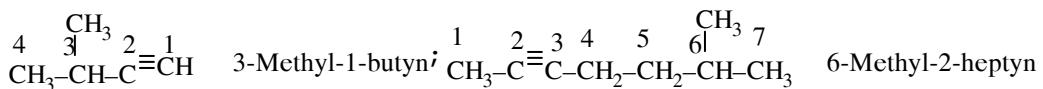
giữa hai hạt nhân của 2 nguyên tử carbon. Độ âm điện của carbon lai hóa Csp > Csp² > Csp³. Điều đó giải thích khả năng phản ứng cộng hợp ái điện tử của liên kết ba kém hơn so với liên kết đôi.

2. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

2.1. Danh pháp IUPAC

Các alkyn đều có tận cùng là **yn**. Mạch chính là mạch dài nhất có liên kết ba. Đánh số mạch chính sao cho liên kết ba có số nhỏ nhất.

Vị trí nhánh + Tên nhánh + Vị trí liên kết ba + Tên mạch chính + yn

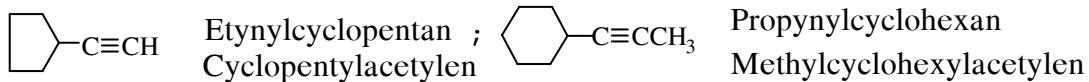


2.2. Danh pháp hợp lý - Danh pháp acetylen

Các alkyn đơn giản được xem như dẫn xuất của acetylen



2.3. Tên các gốc



2.4. Đồng phân

Các alkyn có đồng phân cấu tạo về mạch carbon và đồng phân có vị trí của nối ba. Khác với alken, các alkyn không có đồng phân lập thể.

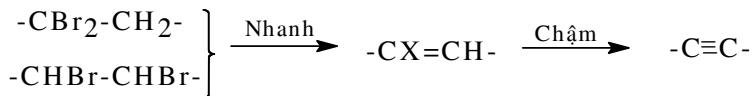
3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

3.1. Tách loại 2 phân tử HX từ hợp chất gem và vic -dihalogen

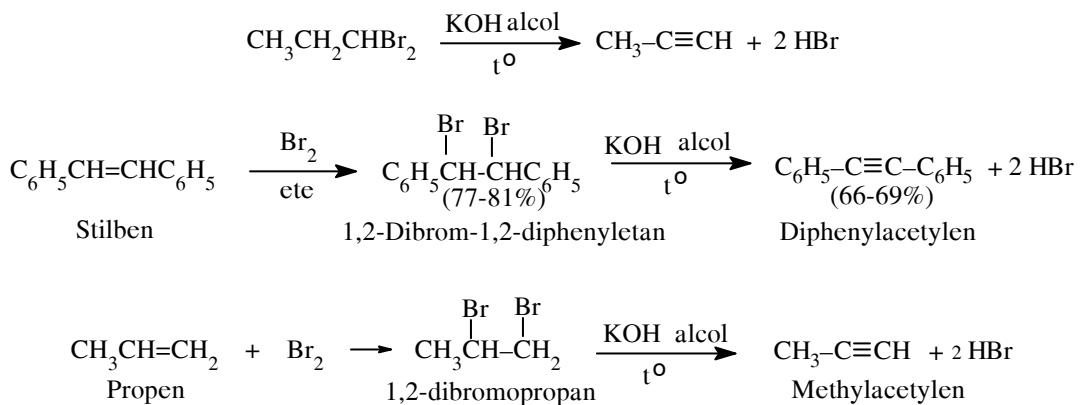
Nguyên tắc: Từ gem dihalogen - → -C≡C- + 2HX

Từ vic -dihalogen - CHX-CHX- → -C≡C- + 2HX

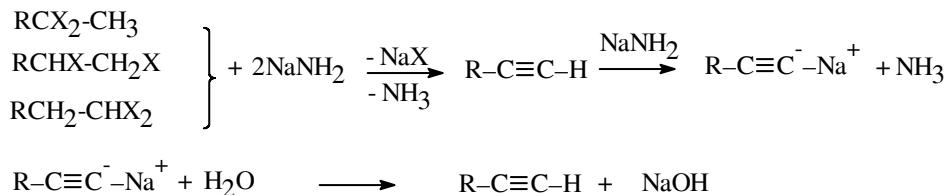
Phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn:



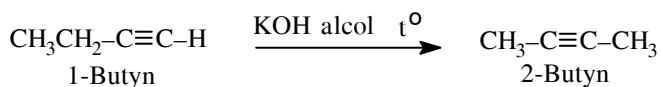
Sự tách loại xảy ra khi có mặt của KOH hoặc NaOH trong alcol và nhiệt độ.



Natri amidid NaNH_2 là một base mạnh có thể sử dụng để tách HX trong phản ứng điều chế các 1-alkyn.

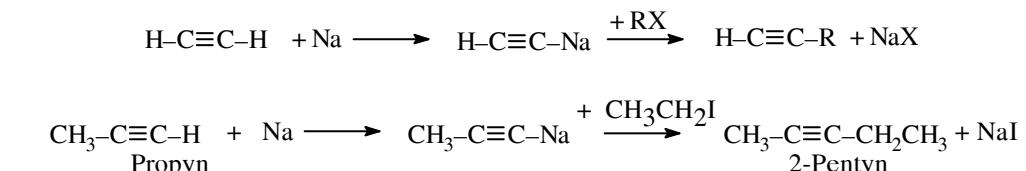


Phản ứng tách HX trong điều kiện có một base mạnh và nhiệt độ thường có thể xảy ra sự chuyển vị của nối ba.

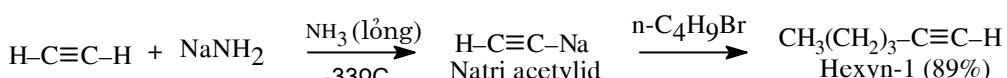


3.2. Phương pháp alkyl hóa acetylen

Anion acetylid là một tác nhân ái nhán mạnh (một base mạnh) dễ dàng tác dụng với alkylhalogenid để tạo thành alkyn có mạch carbon dài hơn.

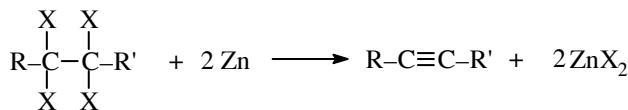


Có thể sử dụng natri amidid để tạo acetylid trong phản ứng alkyl hóa acetylen.



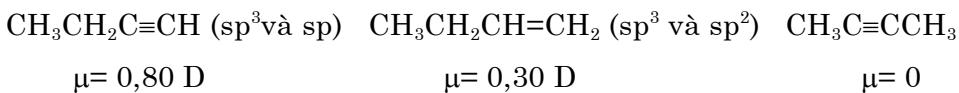
3.3. Từ hợp chất tetrahalogen

Các hợp chất có 4 halogen gắn trên 2 carbon cạnh nhau tác dụng với bột Zn kim loại trong điều kiện thích hợp cũng tạo được liên kết ba.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Sự tạo thành liên kết σ C–C \equiv được tạo thành do xen phủ của orbital lai hóa Csp³ của methyl và orbital lai hóa của carbon acetylenic. Một orbital sp có tính chất của orbital S nhiều hơn orbital sp³. Kết quả là liên kết có chênh lệch về độ âm điện. Mật độ điện tử trên liên kết σ C–C \equiv là không đối xứng và xuất hiện momen luồng cực.



Hợp chất alkyn không có đồng phân hình học như hợp chất alken vì acetylen có cấu trúc thẳng.

Một vài tính chất vật lý của alkyn được trình bày ở bảng 10-1.

Bảng 10: Tính chất vật lý của các hợp chất alkyn

Hợp chất	t° sôi	t° nóng chảy	Tỷ khối
Etyl	- 84,0	- 8,9	
Propyn	- 23,2	- 102,7	
Butyn-1	8,1	- 122,5	
Butyn-2	27,0	- 32,3	
Pentyn-1	39,3	- 90,0	
Pentyn-2	55,5	- 10,0	
Hexyn-1	71,0	- 132,0	0,7152
Hexyn-2	84,0	- 88,0	0,7317
Hexyn-3	81,0	- 105,0	0,7231
Phenylacetylen	143,0	- 43,0	
Diphenylacetylen	300,0	- 63,5	

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

5.1. Tính acid của alkyn

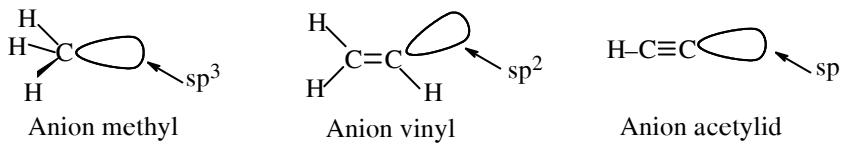
Liên kết C–H phân cực mạnh về phía carbon của liên kết ba $-\text{C}\equiv\text{C}^{\delta-}\leftarrow\text{H}^{\delta+}$ làm tăng momen luồng cực của liên kết và tăng khả năng tách hydro dưới dạng proton. Do đó tính acid của acetylen lớn hơn so với etylen và etan.

Giá trị pKa của một số chất sau đây:

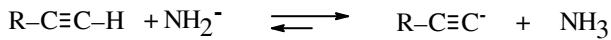
Hợp chất	H ₂ O	Alcol	Acetylen	NH ₃	Ethylen	Metan
pK _a	15,7	16-19	25	35	44	50



Tính base của các anion khác nhau vì nguyên tử carbon mang điện tích âm ở các trạng thái lai hóa khác nhau.



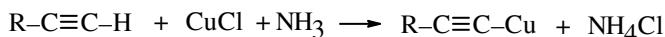
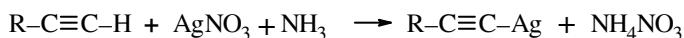
Các alkyn có nồng ba ở đầu mạch (các 1-alkyn) cũng rất dễ tạo carbanion khi tác dụng với anion amidid trong amoniac lỏng.



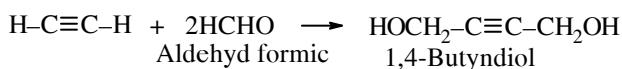
Các carbanion $\text{RC}\equiv\text{C}^-$, $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ và H_3C^- có độ bền khác nhau.

- Nguyên tử hydro trong liên kết $\equiv\text{C}-\text{H}$ còn thể hiện các phản ứng sau đây:

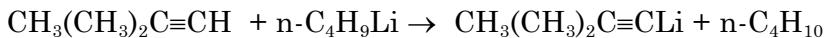
- Acetylen và 1-alkyn tác dụng với kim loại kiềm, CuCl trong amoniac, AgNO_3 trong amoniac đều tạo thành acetylid hoặc alkynylid kim loại.



- Acetylen cộng hợp với aldehyd formic như là một tác nhân ái nhân.



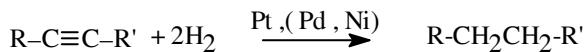
- Alkyl lithium tách proton khỏi alkyn.



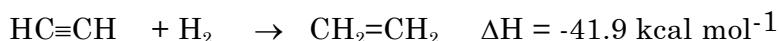
5.2. Phản ứng cộng hợp

5.2.1. Cộng hợp với hydro

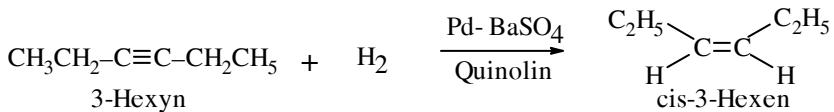
Alkyn tác dụng với hydro có xúc tác tạo thành alkan



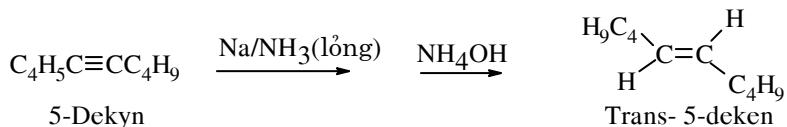
Phản ứng thường xảy ra 2 giai đoạn. Giai đoạn một toả nhiệt hơn giai đoạn hai.



Sự hydro hóa có thể dừng lại ở giai đoạn tạo alken khi dùng xúc tác đã được làm giảm khả năng hoạt hóa một phần. Hỗn hợp xúc tác đó là Pd–CaCO₃, Pd–BaSO₄-Quinolin.

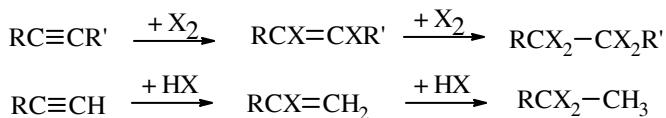


Sự cộng hydro cũng có thể xảy ra khi sử dụng natri kim loại trong amoniac lỏng.

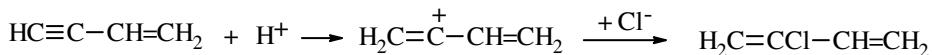


5.2.2. Phản ứng cộng hợp ái điện tử

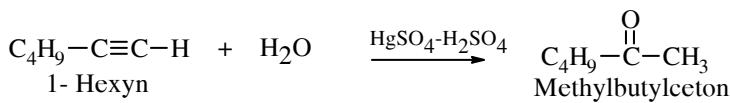
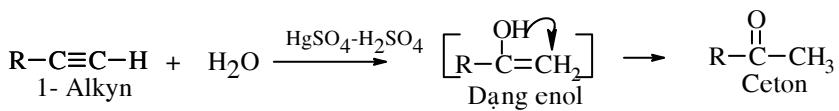
Phản ứng cộng hợp ái điện tử xảy ra tại liên kết ba theo 2 giai đoạn và tuân theo qui tắc Markonikov. Các tác nhân cộng ái điện tử có thể là X₂ (halogen), HX, H₂O.



Khi cộng hợp vào nối ba, carbocation dạng vinylic R-C⁺=CH₂ được tạo thành và dễ dàng tác dụng với các tác chất ái nhán có trong môi trường phản ứng. Ví dụ sự tạo thành vinyl clorid:

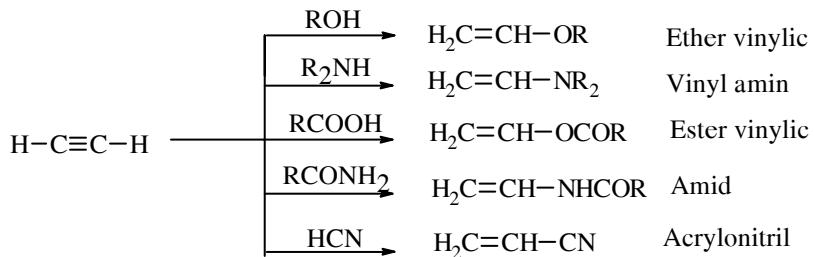


Phản ứng cộng hợp với nước có xúc tác xảy ra qua giai đoạn tạo chất trung gian **enol**. Enol không bền dễ bị chuyển vị để tạo thành aldehyd hoặc ceton.



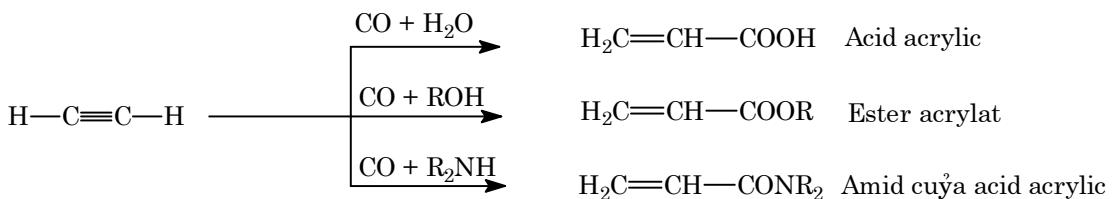
5.2.3. Cộng hợp ái nhán

Khác với alken, các alkyn tham gia phản ứng cộng hợp với các chất ái nhán như alcol, amin, acid carboxylic, amid, HCN để tạo thành các hợp chất tương ứng.



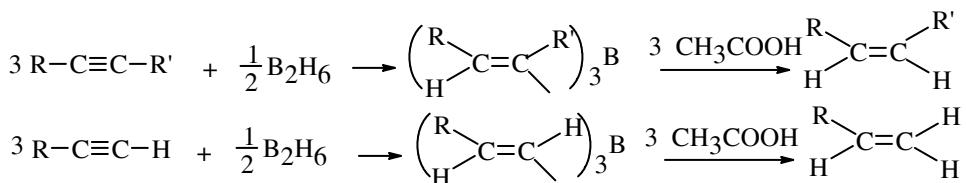
5.2.4. Phản ứng carbonyl hoá vào liên kết ba

Khi có xúc tác là các carbonyl kim loại và áp suất, acetylen tương tác với hỗn hợp gồm carbon oxyd (CO) và các chất có hydro linh động (nước, alcol, amin bậc một và hai) thì tạo các chất như acid, ester, amid...

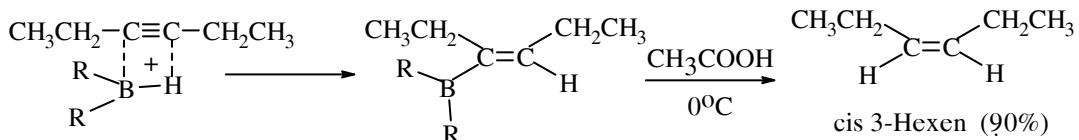


5.2.5. Phản ứng với diboran B_2H_6

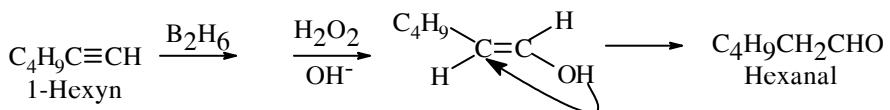
Alkyn tác dụng diboran ở 0°C tạo các chất trung gian trivinylboran. Khi có mặt của acid acetic thì tạo thành alken ở dạng cis.



Phản ứng cũng có thể xảy ra với bor dialkyl và theo cơ chế cộng *cis*

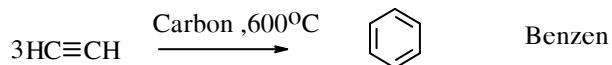
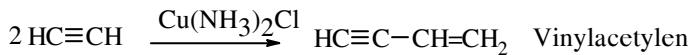


Liên kết C-B trong hợp chất vinylboran dễ bị oxy hóa bởi nước oxy già (H_2O_2) để tạo thành enol và sau đó chuyển vi thành aldehyd hoặc ceton.

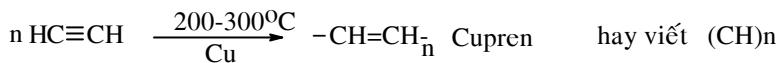


5.3. Phản ứng trùng hợp

Ở các điều kiện thích hợp về xúc tác, nhiệt độ và áp suất, các alkyn có thể bị nhí hợp, tam hợp để tạo thành các chất tương ứng.



Ở $200 - 300^\circ\text{C}$ khi có bột đồng làm xúc tác, acetylen bị trùng hợp tạo polyacetylen còn gọi là chất cao phân tử Cupren.



6. CHẤT ĐIỂN HÌNH

Acetylen C_2H_2

Điều chế

- Thủy phân carbur calci (đất đèn)



- Từ khí thiên nhiên: Phản ứng quan trọng trong công nghiệp để điều chế acetylen là điện cracking và cracking oxy hóa nhiệt metan.

- + Điện cracking:

Cho CH_4 đi qua các điện cực, điện thế một chiều 8000V , nhiệt độ phản ứng 1600°C , tốc độ dòng khí 1000 m/s . Hỗn hợp khí thoát ra được làm lạnh ngay.



Hỗn hợp khí chứa 13% acetylen

- + Cracking oxy hóa nhiệt



Tỷ lệ $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0.65$. Nhiệt độ lò phản ứng 1500°C , tốc độ khí đi qua lò rất lớn. Làm nhanh sẽ thu được hỗn hợp khí với khoảng 8% acetylen.

Tính chất và ứng dụng

Acetylen là chất khí không màu, nguyên chất không mùi, nhẹ hơn không khí, ít tan trong nước, tan nhiều trong các dung môi hữu cơ như alcol, ether, tan rất nhiều trong aceton.

Acetylen không bền về mặt nhiệt động, nó có thể bị phân hủy tạo C và H_2 kèm theo hiện tượng nổ. Phản ứng nổ toả nhiều nhiệt, $\Delta H_{298}^0 = -54.9 \text{ kcal/mol}$, nhiệt độ khí lúc đó lên tới hàng ngàn độ.

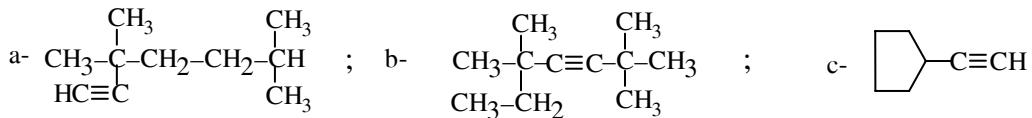
Acetylen cháy trong không khí cho ngọn lửa sáng, tạo CO₂ và nước, nhiệt lượng tỏa ra rất lớn. Khi dùng hỗn hợp C₂H₂-O₂ làm khí hàn, cắt kim loại màu, muốn hàn tốt phải dùng khí trơ (Argon) để oxy không tiếp xúc trực tiếp lên bề mặt kim loại hàn.

BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của hydrocarbon sau:

a- 2- butyn; b- 2- methyl-3-hexyn; c- 2,2,5-trimethyl-4-hexyn; d- isopropylacetylen.

2. Gọi tên những hợp chất sau:



3. Viết phương trình phản ứng giữa dung dịch kiềm - rượu dư với các chất dưới đây:

a- 1,1- dibromobutan;

b- 2,2- dibromo-3,3- dimethylbutan;

c- 2,2- diclopentan

4. Viết phương trình phản ứng giữa B₂H₆-H₂O₂ - OH⁻ với các chất sau:

a- 1-butyn; b- 2-butyn; c- 2- pentyn; d- methylisopropylacetylen.

5. Viết sơ đồ phản ứng của acetylen với những chất sau:

a- alcol ethylic;

b- acid cyanhydric;

c- aldehyd formic;

d- aldehyd acetic;

e - aceton .

Chương 11

AREN - HYDROCARBON THƠM

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Giải thích cấu tạo của nhân thơm.
2. Gọi tên được các hydrocarbon thơm.
3. Trình bày các tính chất hóa học của benzen: cơ chế S_E .

Aren hay là hydrocarbon mà trong phân tử có mặt của một hay nhiều nhân benzen. Aren còn gọi là hydrocarbon thơm - hydrocarbon hương phuơng

1. BENZEN VÀ NHÂN THƠM

1.1. Cấu tạo benzen

Benzen có công thức phân tử C_6H_6 . Năm 1825 lần đầu tiên Faraday M. phát hiện benzen trong khí đốt. Năm 1834 Mitscherlich E. A. điêu chế benzen từ acid benzoic thu được từ cây *Styrax benzoin*. Năm 1845 Hofmann tìm thấy benzen trong nhựa than đá. Benzen có một số tính chất đặc trưng gọi là "tính thơm". Để giải thích tính chất đặc trưng đó các nhà hóa học đã đưa ra các dạng công thức cấu tạo của benzen.

1.1.1. Các dạng công thức cổ điển



Các công thức trên không giải thích đầy đủ tính chất hóa học đặc trưng của benzen. Công thức benzen theo Kekulé có 3 liên kết đôi suy ra benzen dễ tham gia phản ứng cộng hợp hơn phản ứng thế và benzen không bền với tác nhân oxy hóa. Trên thực tế benzen dễ tham gia phản ứng thế, khó cộng hợp và rất bền với các chất oxy hóa.

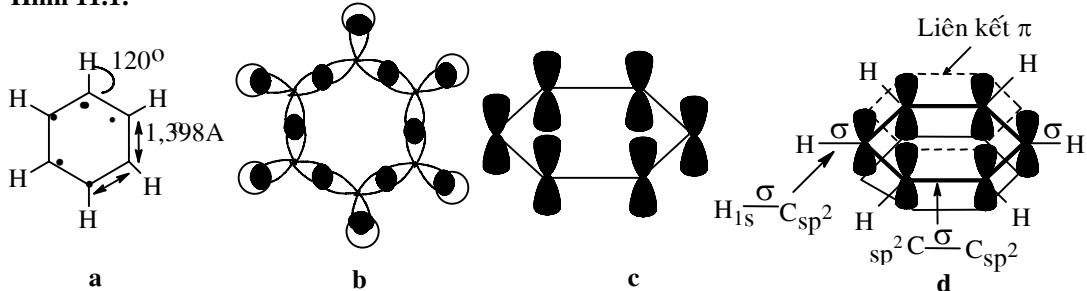
Các công thức Closs, Ladenburg, Armstrong, Dewar và Thiele đều chưa thỏa mãn đầy đủ các tính chất hóa -lý của benzen như độ dài liên kết và khả năng phản ứng.

1.1.2. Khái niệm hiện đại về cấu tạo benzen

Bằng các phương pháp vật hiện đại: phương pháp Röntgen, quang phổ và nhiễu xạ điện tử, cấu tạo của benzen đã được xác định như sau:

- Benzen có cấu tạo vòng phẳng, 6 nguyên tử carbon và 6 nguyên tử hydro đều nằm trong một mặt phẳng. Vòng benzen hoàn toàn đối xứng.
 - Khoảng cách giữa các nguyên tử carbon trong vòng đều bằng nhau $1,398 \text{ \AA}$ là đại lượng trung gian giữa độ dài liên kết đơn thuận túy và $(1,54)$ và liên kết đôi $(1,35\text{\AA})$. Góc giữa các liên kết C–C–C và C–C–H đều bằng nhau và có giá trị 120° (hình 11-1 a)

Hình 11.1:



- Mỗi nguyên tử carbon tạo 3 liên kết σ . Trong đó có 2 liên kết σ do sự xen phủ của 2 orbital lai hóa sp^2 giữa carbon–carbon bên cạnh nhau. Còn một liên kết σ giữa C–H do xen phủ của orbital lai hóa sp^2 của carbon và của orbital s của hydro (hình 11.1b).

- Trên mỗi nguyên tử carbo còn một orbital p chưa lai hóa.
 - Trục các orbital này thẳng góc với mặt phẳng của vòng benzen (hình 11.1c).

Tất cả các orbital này xen phủ lẫn nhau tạo thành một *orbital phân tử π chung* duy nhất (hình 11.1d). Như vậy các orbital p trong vòng benzen đã liên hợp với nhau thành một hệ thống liên hợp hoàn chỉnh. Do hệ thống liên hợp này mà khoảng cách giữa các nguyên tử carbon trong vòng benzen hoàn toàn đồng nhất.

Benzen trở nên bền vững, khó tham gia phản ứng cộng hợp, khó bị oxy hóa và dễ tham gia phản ứng thế. Tính chất đặc trưng này của benzen gọi là "*tính thơm*".

Vậy: "Tính thơm" là khả năng của một hợp chất: Dễ cho phản ứng thế, khó cho phản ứng cộng hợp và phản ứng oxy hóa

Có thể tượng trưng công thức cấu tạo của benzen như sau:

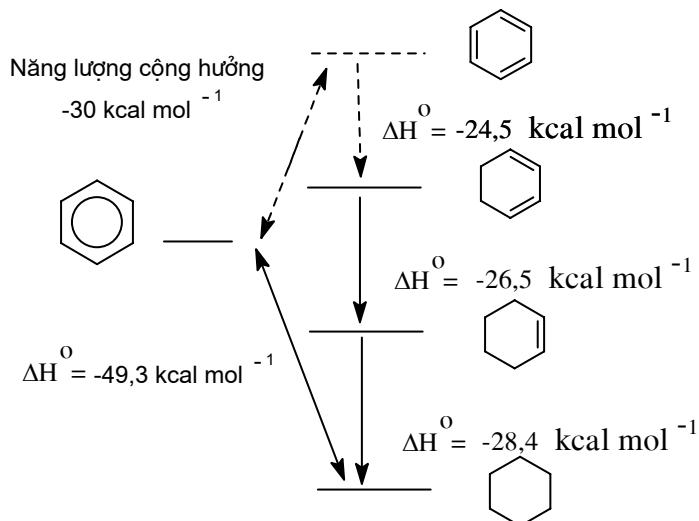


1.2. Năng lượng cộng hưởng của benzen

Nếu dehydro hóa cyclohexan để tạo thành cyclohexatrien phải cần năng lượng $81,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Nếu chuyển hóa cyclohexan thành benzen thì chỉ cần một năng lượng là $49,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Điều đó khẳng định rằng benzen không phải là cyclohexatrien.

Hệ thống liên hợp hoàn chỉnh của benzen là nguyên nhân giảm năng lượng ở trên. Hiệu số năng lượng của 2 trường hợp trên gọi là năng lượng cộng hưởng của benzen (hay còn gọi là năng lượng thơm hóa, năng lượng liên hợp) $\Delta_E = 81,4 - 49,3 = 32,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (hình 11-2).



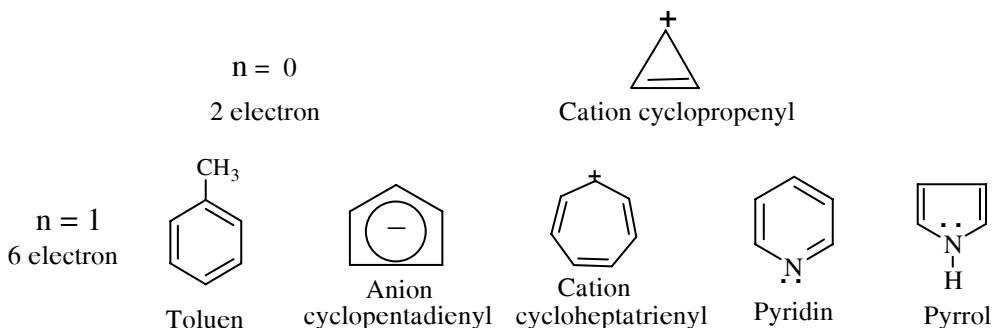
Hình 11.2: Giản đồ năng lượng cộng hưởng của benzen

1.3. Nhân thơm

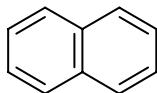
Benzen là hợp chất có tính thơm cơ bản nhất.

Những hợp chất khác có cấu tạo vòng phẳng, chưa no và liên hợp có số electron p tạo hệ thống liên hợp thỏa mãn với công thức Hückel $4n+2$ đều có tính thơm tương tự benzen. Trong công thức Hückel, n là số tự nhiên $n = 0, 1, 2, 3\dots$. Những phân tử hoặc ion thỏa mãn công thức trên gọi là *nhân thơm*. Các ion có thể là carbocation hoặc carbanion.

Ví dụ: Về các nhân thơm với các giá trị **n** khác nhau.



$n = 2$
10 electron



Naphthalen



Anion
cyclononatetraenyl



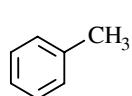
Dianion
cyclooctatetraen

Cyclooctatetraen không có tính thơm; không phải là nhân thơm vì cyclooctatetraen chỉ có 8 electron và không có cấu trúc phẳng (không liên hợp).

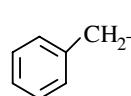
2. DANH PHÁP VÀ ĐỒNG PHÂN

Nếu thay thế một hay một số nguyên tử hydro trong phân tử benzen bằng một hay một số gốc alkyl thì thu được các đồng đẳng của benzen. Các đồng đẳng benzen được gọi tên bằng cách gọi tên gốc alkyl theo thứ tự từ đơn giản đến phức tạp có kèm theo vị trí trên nhân thơm và cuối cùng thêm chữ benzen.

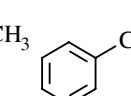
Vị trí nhánh + tên nhánh + benzen



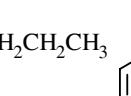
Toluen



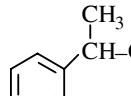
Ethylbenzen



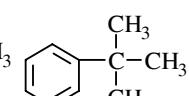
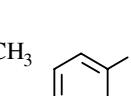
n-Propylbenzen



Iso-Propylbenzen

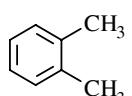


Iso-butylbenzen

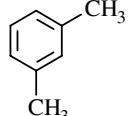


Tert-butylbenzen

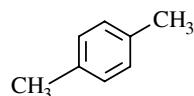
Nếu các đồng đẳng có 2 gốc alkyl gắn vào nhân benzen thì 2 nhóm này có thể ở các vị trí khác nhau. Chúng là những đồng phân của nhau.



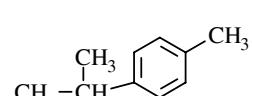
1,2-Dimethylbenzen
o-Xylen



1,3-Dimethylbenzen
m-Xylen

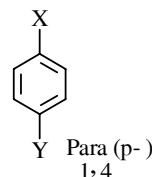
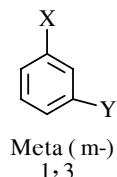
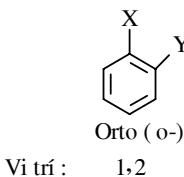


1,4-Dimethylbenzen
p-Xylen

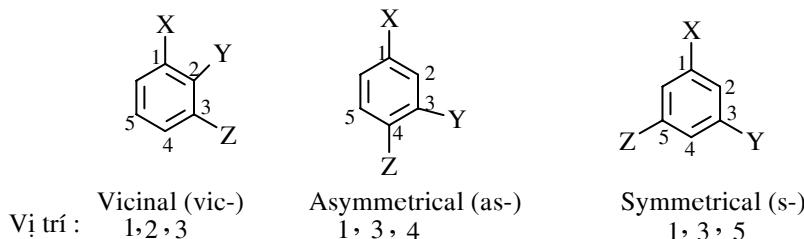


1-Methyl-4-isopropylbenzen
p-Xylen

Các tiếp đầu ngữ ortho (o), meta (m), para (p) được dùng để gọi tên các đồng phân có hai nhóm thế. Ortho chỉ 2 vị trí cạnh nhau. Meta chỉ 2 vị trí trên vòng cách nhau một nguyên tử carbon. Para chỉ 2 vị trí đối diện nhau.

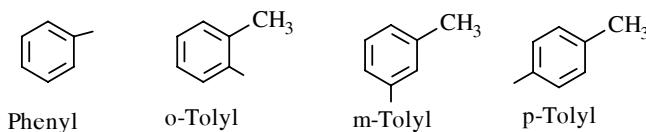


Hợp chất có 3 nhóm thế trên vòng: Vicinal (vic-) chỉ 3 nhóm thế hoàn toàn cạnh nhau. Asymmetrical (as-) chỉ 3 vị trí không đối xứng. Symmetrical (s-) chỉ 3 vị trí đối xứng.

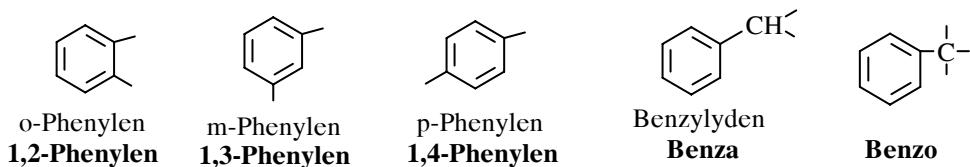


Danh pháp các gốc:

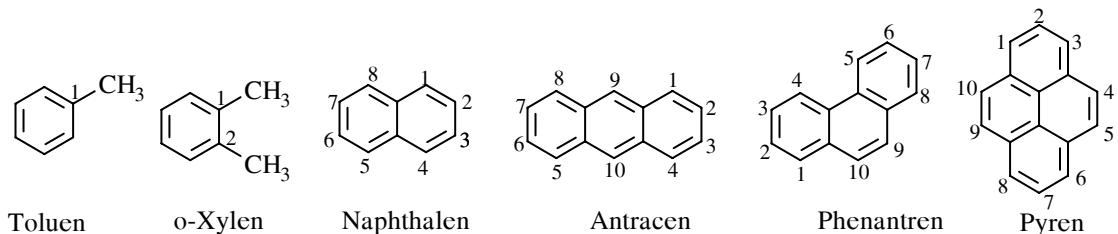
Nếu lấy bớt một nguyên tử hydro của benzen hoặc đồng đẳng sẽ thu được gốc hóa trị một và có tên gọi như sau:



Nếu lấy 2 nguyên tử hydro trên vòng benzen ta có gốc hóa trị 2 và có tên gọi:



Theo danh pháp IUPAC các hydrocarbon thơm đơn giản thường được quy ước gọi theo tên thông thường và đánh số theo những quy tắc nhất định.

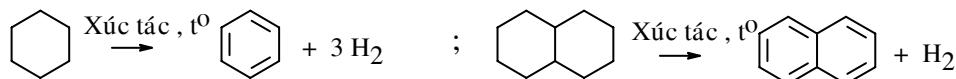


3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

Nhựa than đá là nguồn nguyên liệu chủ yếu và quan trọng cung cấp các hydrocarbon thơm. Ứng dụng một số phương pháp hóa học để điều chế các hydrocarbon thơm.

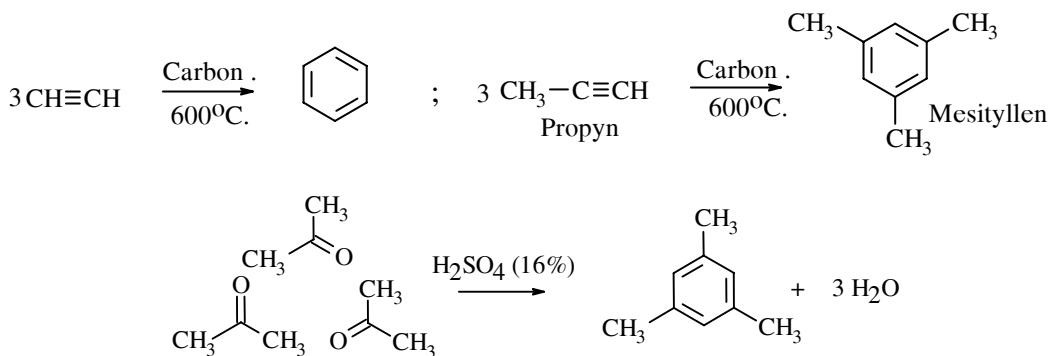
3.1. Phương pháp dehydro hóa các cycloalkan

Các cycloalkan đơn vòng và đa vòng như cyclohexan, decalin (perhydronaphthalen) khi có xúc tác và nhiệt độ thích hợp có thể bị dehydro hóa và tạo thành hydrocarbon thơm tương ứng.



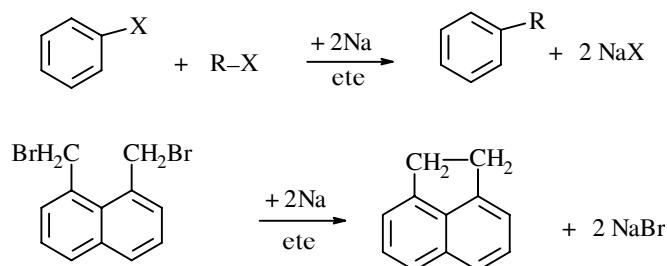
3.2. Phương pháp trimer hóa

Benzen, mesitylen (1,3,5-trimethylbenzen) có thể được điều chế từ acetylen, propyn hoặc aceton khi có các xúc tác phù hợp.



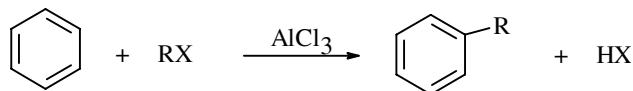
3.3. Phương pháp Wurtz -Fittig

Phương pháp này tương tự với phương pháp điều chế alkan. Cho kim loại hoạt động tác dụng với dẫn xuất halogen thơm và alkyl halogenid.



3.4. Phương pháp alkyl hóa theo phản ứng Friedel - Crafts

Đây là phương pháp để điều chế các đồng đẳng của benzen (Xem tính chất hóa học của hydrocarbon thơm).



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Các đồng đẳng của benzen là những chất lỏng, một số là chất rắn. Chúng đều có mùi đặc trưng.

Bảng 11: Tính chất lý học của một số hydrocarbon thơm

Công thức	Tên gọi	Vị trí	t ⁰ nóng chảy	t ⁰ sôi	Tỷ khối
C ₆ H ₆	Benzen	-	+ 5,51	80,10	0,8790
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluен	1	-95,0	110,6	0,8669
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	o-Xylen	1,2	-29,0	144,4	0,8802
	m-Xylen	1,3	- 53,6	139,1	0,8641
	p-Xylen	1,4	+ 13,2	138,4	0,8610
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	Ethylbenzen	1	-94,0	136,2	0,8669
C ₆ H ₅ C ₃ H ₇	Propylbenzen	1	-101,6	159,2	0,8620
C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	iso-Propylbenzen	1	-96,9	152,4	0,8618
CH ₃ C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	p-Methylisopropyl benzen	1,4	-73,5,	176,0	0,8570

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Từ cấu tạo liên hợp của vòng benzen, hydrocarbon thơm có các loại phản ứng:

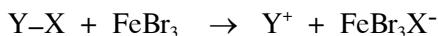
- Phản ứng thế ái điện tử vào nhân benzen.
- Phản ứng cộng vào vòng benzen.
- Phản ứng oxy hoá.

5.1. Phản ứng thế ái điện tử trên vòng benzen

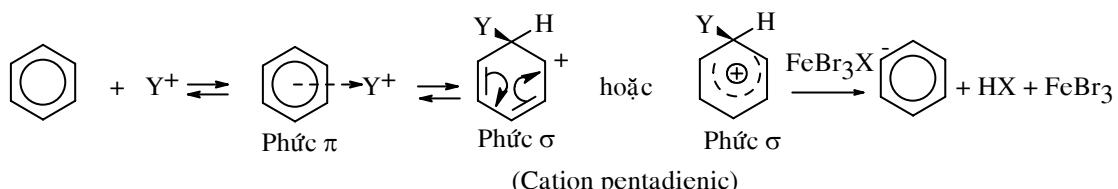
Cơ chế chung các phản ứng thế ái điện tử xảy ra qua 2 giai đoạn chủ yếu:

- Giai đoạn một là sự hình thành tác nhân ái điện tử Y⁺.
- Giai đoạn hai là sự tương tác giữa tác nhân ái điện tử với vòng benzen để tạo phức π và sản phẩm của phản ứng thế.

Phản ứng thế tiến hành trong môi trường acid mạnh hoặc có mặt một chất xúc tác. Acid mạnh hoặc xúc tác có tác dụng chuyển hóa tác nhân phản ứng thành dạng ái điện tử Y⁺ (electrophile).



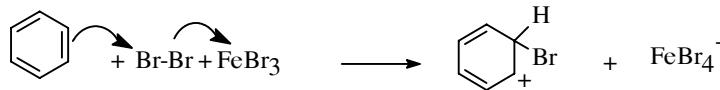
Tác nhân Y⁺ sẽ tương tác với nhân benzen tại vị trí có mật độ electron cao nhất



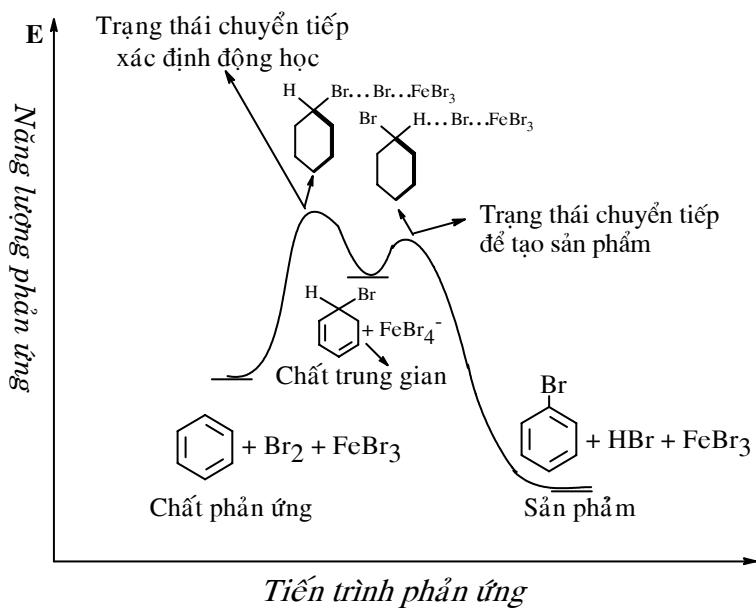
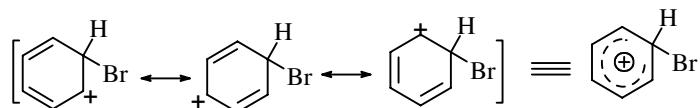
Có các loại phản ứng thế ái điện tử vào vòng benzen như sau:

5.1.1. Phản ứng halogen hóa

Tương tác của halogen như clor, brom với benzen khan ở nhiệt độ thường, có mặt xúc tác bột sắt hoặc các acid Lewis như FeCl_3 , FeBr_3 , AlCl_3 , SbCl_3 hoặc các iod, sẽ xảy ra phản ứng mãnh liệt và tạo sản phẩm là các dẫn xuất halogen của hydrocarbon thơm như clorobenzen, bromobenzen. Phản ứng brom hóa như sau:

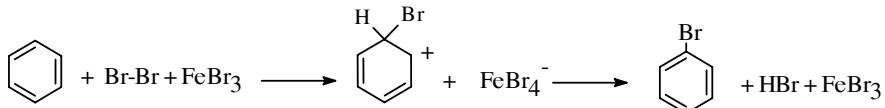


Carbocation trung gian có hệ liên hợp, có một carbon ở trạng thái lai hóa sp^3



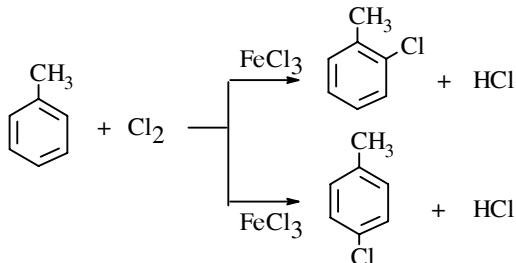
Hình 11.3. Giản đồ thay đổi năng lượng ứng với các trạng thái trong phản ứng brom hoá

Phản ứng brom hóa có sơ đồ chung:



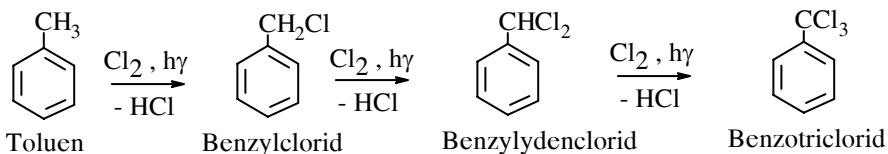
Có thể trình bày giản đồ thay đổi năng lượng ứng với các trạng thái hình thành trong phản ứng brom hoá như hình 11-3.

Clor hóa toluen có xúc tác FeCl_3 tạo ra hỗn hợp o -clorotoluen và p - clorotoluen

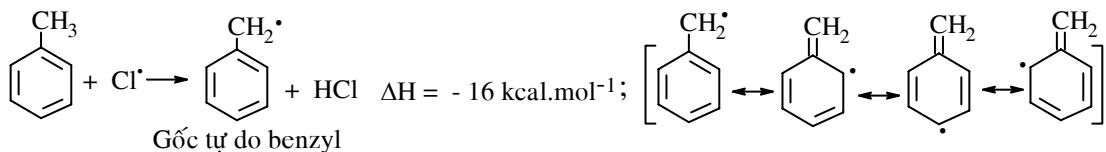


Phản ứng halogen hóa vào mạch nhánh của hydrocarbon thơm khi có xúc tác là ánh sáng không phải là phản ứng thế ái điện tử mà là phản ứng halogen hóa xảy ra theo cơ chế thế gốc.

Clor hóa toluen khi có xúc tác ánh sáng tạo ra các sản phẩm benzylchlorid, benzylyden clorid (benzalchlorid) và benzotrichlorid.



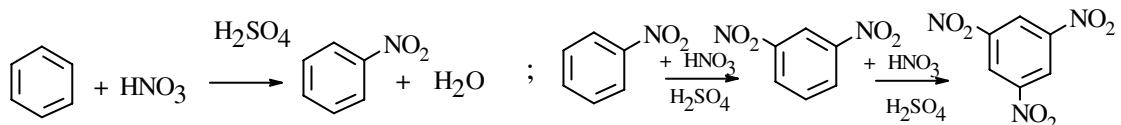
Sự tạo gốc tự do benzyl cần năng lượng thấp. Gốc benzyl bền nhờ sự liên hợp.



Sự tạo thành hợp chất halogen ở nhân benzen và ở mạch nhánh là những hợp chất hữu cơ có nhiều lĩnh vực ứng dụng.

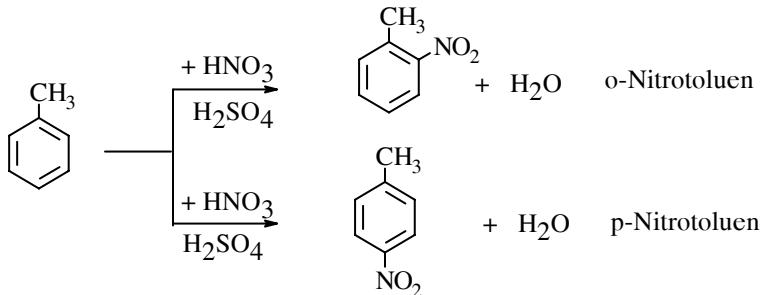
5.1.2. Phản ứng nitro hóa

Phản ứng nitro hóa là phản ứng thay thế nguyên tử hydro của hydrocarbon bằng nhóm NO_2 . Tác nhân tạo ra $^+\text{NO}_2$ thường là hỗn hợp sulfonic acid ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Tùy trường hợp, tác nhân nitro hóa có thể là acid nitric đặc hay loãng hoặc hỗn hợp acid nitric với anhydrid acetic. Nitro hóa benzen, toluen bằng hỗn hợp acid nitric và acid sulfuric xảy ra dễ dàng. Sản phẩm tạo thành tùy theo nhiệt độ, nồng độ acid.

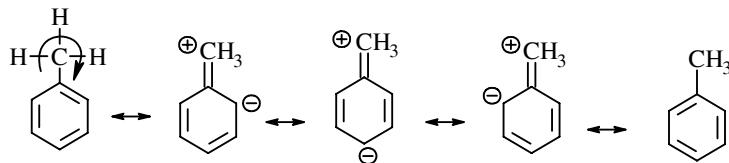


Tiếp tục nitro hóa mononitrobenzen phải sử dụng hỗn hợp acid nitric có nồng độ và nhiệt độ cao hơn. Sản phẩm tạo thành là meta - dinitrobenzen. Đưa thêm nhóm nitro thứ ba vào phải tiến hành trong điều kiện khắc nghiệt hơn. Lý do là nhóm nitro làm giảm hoạt hóa, mật độ electron trên các vị trí của vòng benzen giảm đi, sự thế ái điện tử tiếp tục vào nitrobenzen sẽ khó khăn hơn.

Toluen bị nitro hóa sẽ tạo thành hỗn hợp sản phẩm gồm o-nitrotoluene và p-nitrotoluene.



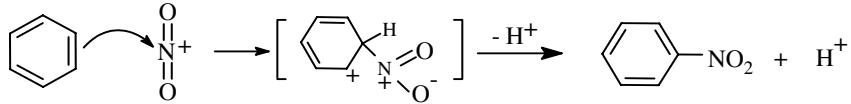
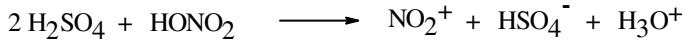
Nhóm methyl trongtoluen có tác dụng đẩy electron (do siêu liên hợp và cảm ứng) làm cho mật độ electron trong vòng benzen tăng lên, đặc biệt ở các vị trí ortho và para, vì vậy sự thế xảy ra ưu tiên tại các vị trí này. Ảnh hưởng đó có thể được minh họa bằng các trạng thái cộng hưởng của toluen như dưới đây:



Các sản phẩm nitro hóa hydrocarbon thơm làm phong phú thêm nguồn nguyên liệu để sản xuất nhiều loại thuốc nhuộm, thuốc nổ ...

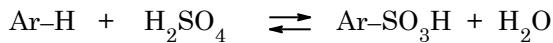
Cơ chế phản ứng nitro hóa

NO_2^+ là tác nhân ái điện tử rất mạnh, có cấu trúc thẳng. Sự hình thành tác nhân này là do sự tương tác giữa acid nitric và acid sulfuric.



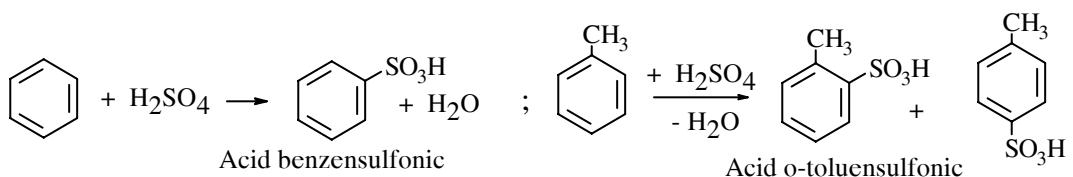
5.1.3. Phản ứng sulfonic hóa

Sulfonic hóa là phản ứng gắn nhóm sulfonic $-\text{SO}_3\text{H}$ vào phân tử chất hữu cơ. Các tác nhân sulfonic hóa thường là H_2SO_4 đậm đặc, hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ (oleum). Phản ứng sulfonic hóa có tính chất thuận nghịch.

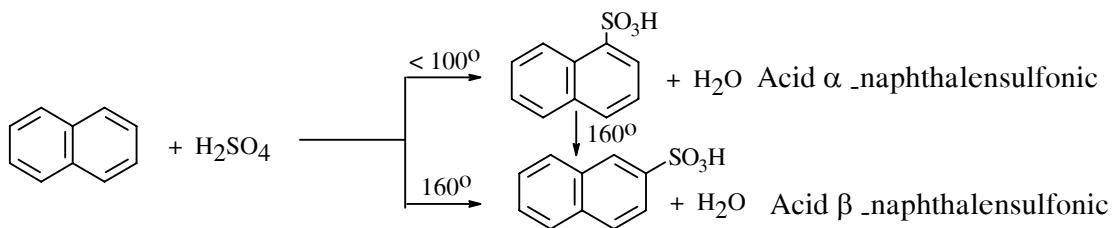


Lượng nước sinh ra không những làm loãng nồng độ của acid mà còn gây nên tính chất thuận nghịch của phản ứng.

Các đồng đẳng của benzen dễ xảy ra phản ứng sulfonic hóa.



Hợp chất đa nhân thơm như naphthalen: sự sulfonic hóa phụ thuộc nhiều đến nhiệt độ và nồng độ của acid.

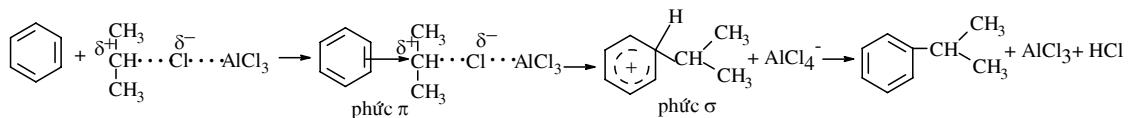
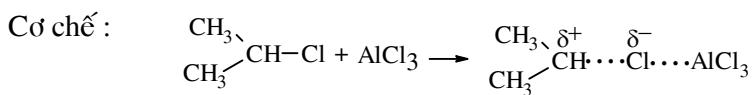
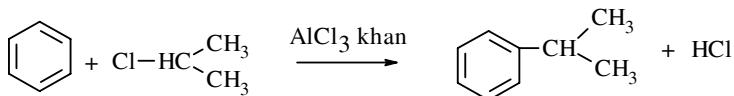


Acid arenosulfonic là những acid mạnh và nhiệt độ nóng chảy không xác định. Các chất hữu cơ ở dạng muối sulfonat dễ tan trong nước.

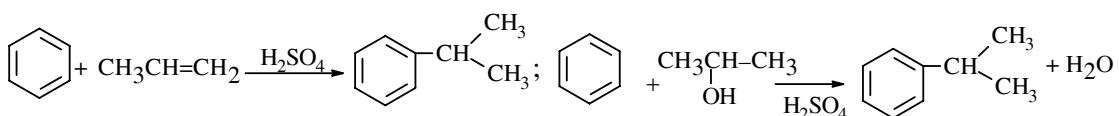
5.1.4. Alkyl hoá hydrocarbon thơm

Thay thế nguyên tử hydro của nhân thơm bằng gốc alkyl.

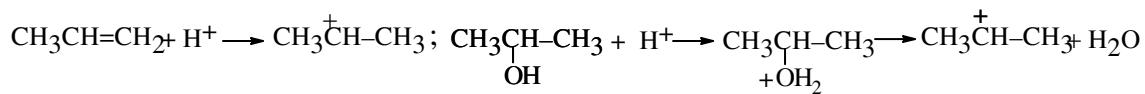
Tác nhân phản ứng là alkyl halogenid RX với xúc tác là các acid Lewis như AlCl_3 khan (phản ứng Friedel -Crafts) hoặc FeBr_3 , FeCl_3 .



Tác nhân alkyl hóa cũng có thể là alken, alcol khi có H_2SO_4 hoặc H_3PO_4 làm xúc tác:

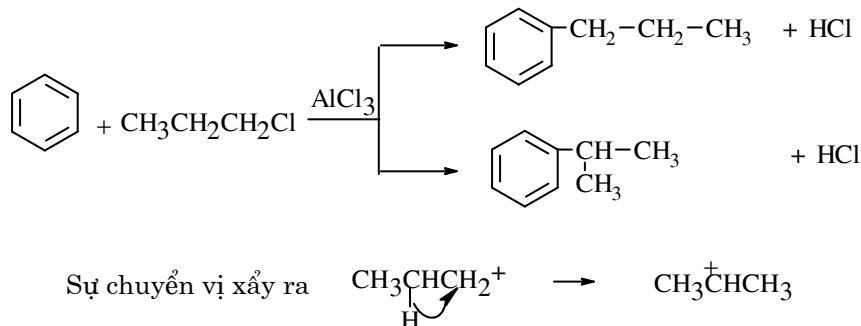


Trong những phản ứng này tác nhân ái điện tử dạng carbocation được hình thành do alken, alcol tác dung với proton H^+ theo các phản ứng như sau:



Phản ứng alkyl hóa khó dừng lại ở giai đoạn tạo monoalkyl. Tiếp tục phản ứng để tạo di, trialkyl. Sự có mặt của gốc alkyl sẽ hoạt hóa nhân thơm và làm thuận lợi cho phản ứng thế ái điện tử tiếp theo.

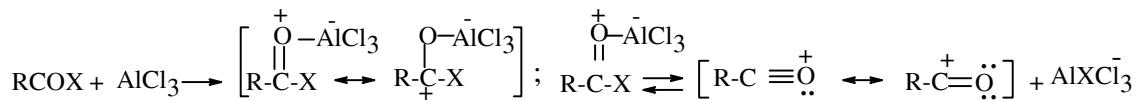
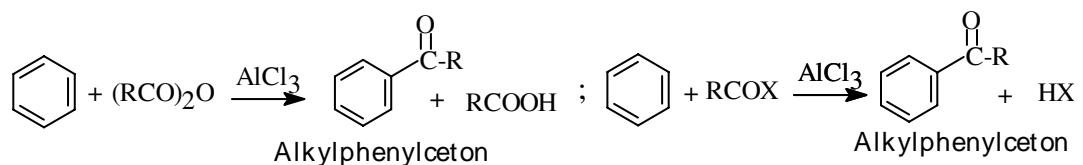
Sản phẩm phản ứng alkyl hóa có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh vì các tác nhân ái điện tử hình thành có thể bị chuyển vị để có carbocation bền vững.



5.1.5. Phản ứng acyl hóa

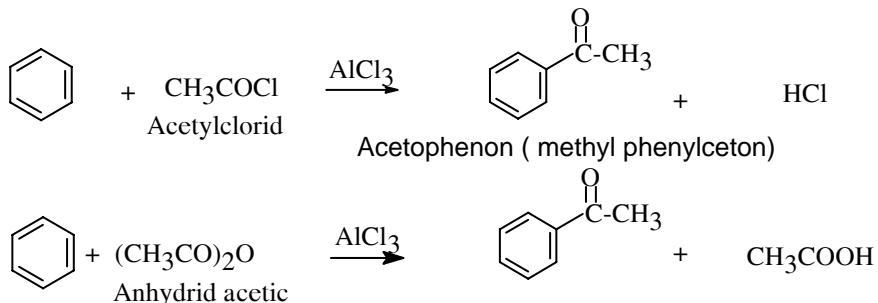
Thay thế nguyên tử hydro của hydrocarbon thơm bằng nhóm acyl RCO gọi là phản ứng acyl hóa. Tác nhân acyl hóa là halogenid acid RCOX, anhydrid acid $(\text{RCO})_2\text{O}$. Xúc tác cho phản ứng acyl hóa thường là AlCl_3 khan (phản ứng Friedel-Crafts) hoặc có thể dùng các loại xúc tác ái điện tử khác như AlBr_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 , BCl_2 .

Sản phẩm acyl hóa là các ceton:

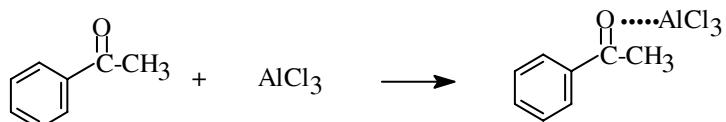


Ví dụ:

Sự Acetyl hóa benzen bằng acetylclorid hoặc anhydrid acetic xảy ra theo phản ứng



Phản ứng acyl hóa thường tiến hành trong dung môi carbondisulfid (CS_2) hoặc nitrobenzen. Lượng xúc tác AlCl_3 phải dùng nhiều hơn vì giữa sản phẩm và xúc tác có thể tạo phức chất.

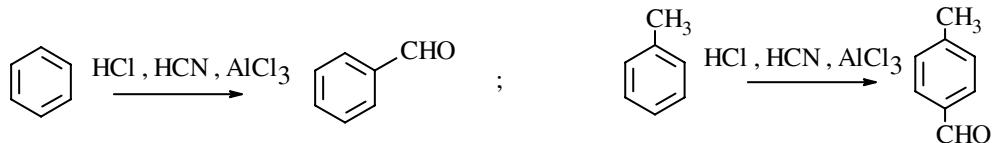


5.1.6. Một số phản ứng thế ái điện tử khác

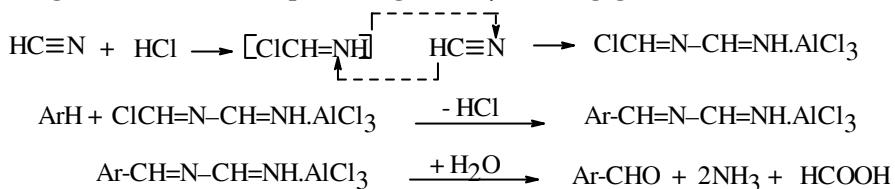
Phản ứng thế hydro của hydrocarbon thơm bằng nhóm chức aldehyd - CHO .

- *Phản ứng Gatterman*

Tác nhân phản ứng là hỗn hợp $\text{HCl} + \text{HCN} + \text{AlCl}_3$

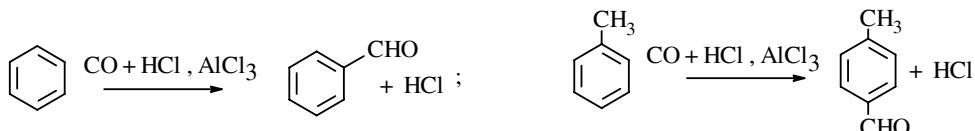


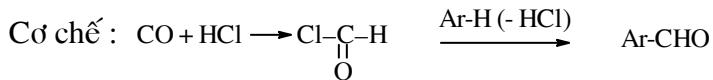
Có thể giải thích cơ chế qua các giai đoạn trung gian:



- *Phản ứng Gatterman - Koch*

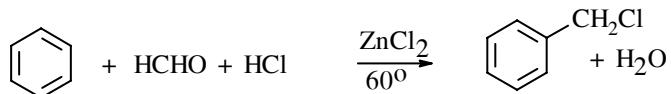
Tác nhân phản ứng là hỗn hợp $\text{CO} + \text{HCl} + \text{AlCl}_3$.





- Phản ứng thê hydro của hydrocarbon thơm bằng nhóm - CH_2Cl

Tác nhân phản ứng là hỗn hợp $\text{HCHO} + \text{HCl}$ có ZnCl_2 làm xúc tác.

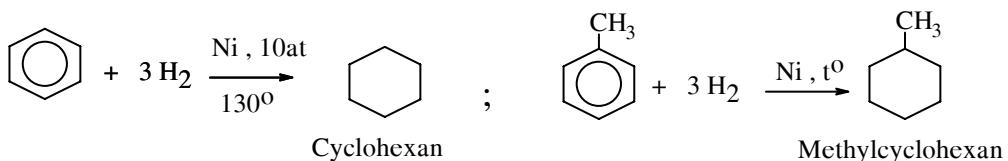


5.2. Phản ứng cộng hợp của hydrocarbon thơm

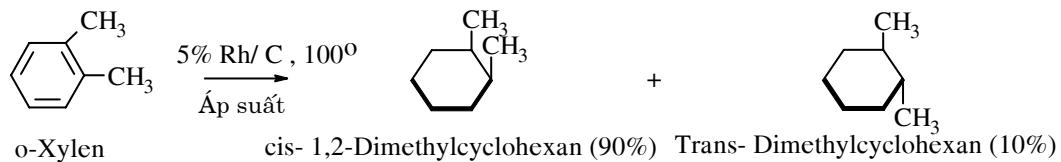
Phản ứng cộng hợp của hydrocarbon xảy ra khó khăn hơn sự cộng hợp vào alken và alkyn vì nhân benzen là một hệ thống liên hợp.

5.2.1. Cộng hợp với hydro

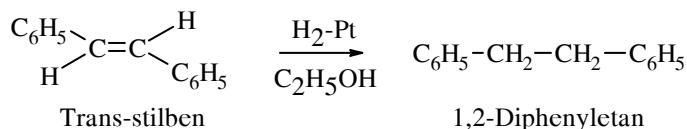
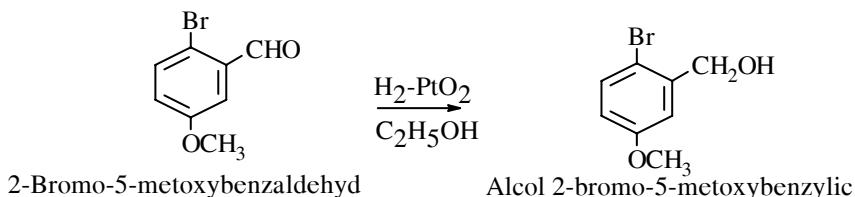
Khi có xúc tác như Ni, Pt, Pd và nhiệt độ, hydrocarbon thơm có khả năng cộng hợp với hydro tạo thành hợp chất vòng no (cycloalkan).



Đối với các chất có 2 nhóm thế như dialkylbenzen, sự cộng hợp chủ yếu tạo sản phẩm *cis*. Hóa lập thể của phản ứng tùy điều kiện và xúc tác.

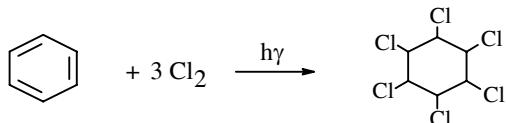


Nếu trên nhân benzen có các chức như aldehyd, ceton hoặc nối đôi thì nhóm chức hoặc nối đôi bị cộng hợp trước tiên.



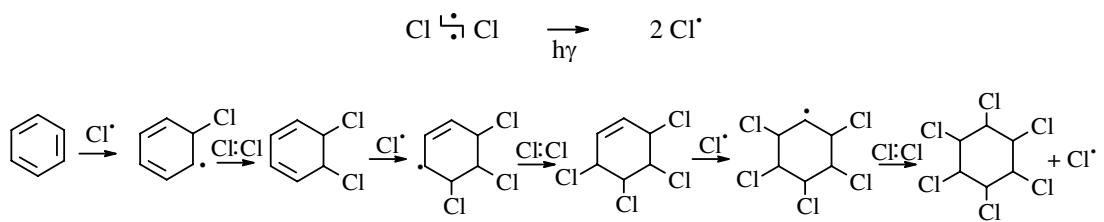
5.2.2. Phản ứng cộng halogen

Khi cho clor hoặc brom đi qua benzen có nhiệt độ, ánh sáng tử ngoại, phản ứng cộng xảy ra.



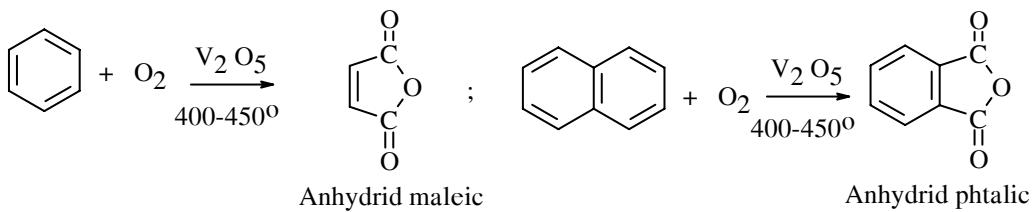
Hexachlorocyclohexan thu được là một hỗn hợp các đồng phân lập thể.

Phản ứng xảy ra theo cơ chế cộng hợp gốc như sau .

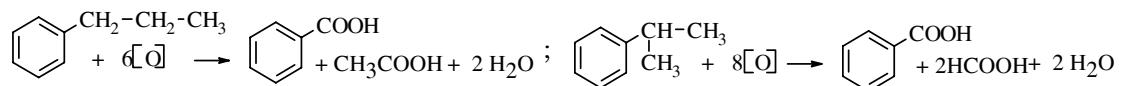
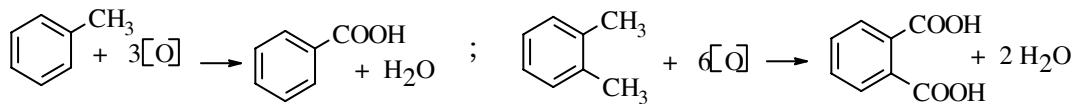


5.3. Phản ứng oxy hóa

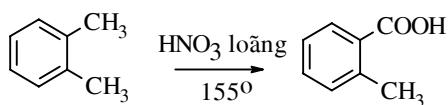
Nhân benzen bền vững với các tác nhân oxy hóa. Các tác nhân oxy hóa như HNO_3 , KMnO_4 , CrO_3 đều không oxy hóa được vòng benzen. Chỉ ở nhiệt độ cao và có xúc tác V_2O_5 vòng benzen bị oxy hóa thành anhydrid maleic.



Các đồng đẳng của benzen chỉ bị oxy hóa ở mạch nhánh. Sản phẩm tạo thành có thể là acid, aldehyd hoặc ceton phụ thuộc vào chất oxy hóa.



Oxy hóa o - xylen bằng acid nitric loãng ở 155°C thu được acid o -toluic.



5.4. Sự định hướng trong phản ứng thế ái điện tử

Khi nghiên cứu phản ứng thế ái điện tử vào hydrocarbon thơm, người ta nhận thấy khi trên nhân thơm đã có sẵn một hay nhiều nhóm thế thì những nhóm thế này có ảnh hưởng đến khả năng và vị trí thế tiếp theo vào nhân thơm. Ảnh hưởng đó biểu hiện như sau:

- Nhóm thế làm cho phản ứng thế tiếp theo dễ dàng hơn (nhóm thế tăng hoạt) hoặc làm cho phản ứng tiếp theo khó khăn hơn (nhóm thế hạ hoạt).
- Nhóm thế sẽ định hướng các nhóm thế mới và nhân thơm ở các vị trí ortho, meta hoặc para tùy thuộc vào bản chất cấu tạo của nhóm thế gây ảnh hưởng.

5.4.1. Nhóm thế ảnh hưởng đến khả năng phản ứng của nhân thơm

Bản chất của phản ứng thế ái điện tử là sự tương tác giữa hệ thống electron π liên hợp của nhân thơm với tác nhân ái điện tử mang điện tích dương.

- Mật độ electron của nhân thơm tăng, khả năng phản ứng thế ái điện tử dễ dàng.
- Mật độ electron giảm thì khả năng phản ứng thế ái điện tử ngược lại.

Nhóm thế đẩy electron gây ảnh hưởng cảm ứng dương (+I), ảnh hưởng liên hợp dương (+C) và ảnh hưởng siêu liên hợp làm tăng mật độ electron của nhân thơm.

X là những nhóm thế tăng hoạt	Do hiệu ứng electron
	+ I, siêu liên hợp
CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇	
NH ₂ , NR ₂ , NHCOR, -O ⁻ , OH, OCH ₃ , OR, OCOR	- I, + C
F, Cl, Br, I	- I, + C

Các nhóm thế trên là **nhóm thế loại I**

Nhóm thế làm giảm mật độ electron của nhân thơm là những nhóm thế hút electron có hiệu ứng - I, - C.

X là những nhóm thế giảm hoạt	Do hiệu ứng electron
	- I, - C
NO ₂ , SO ₃ H, COOH, CN, CHO, COOR, COR ⁺ , COCl ⁺ , CONH ₂ , CN, CCl ₃ , CF ₃ , NH ₃ , NHR ₂	- I, - C

Các nhóm thế trên là **nhóm thế loại II**

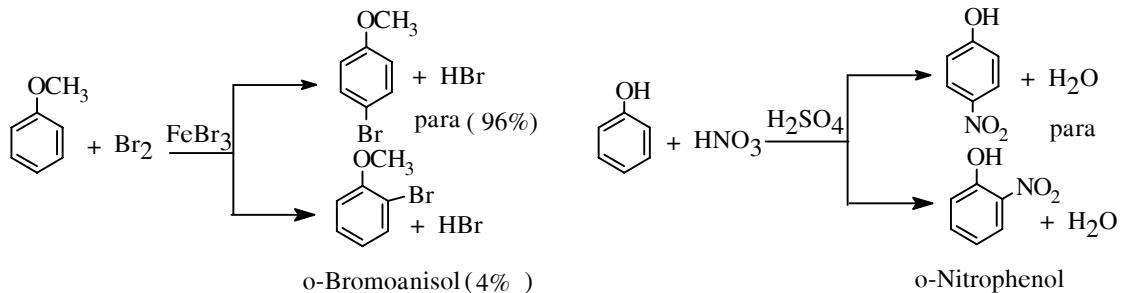
5.4.2. Sự định hướng và quy tắc thế vào nhân thơm

Các nhóm thế X tăng hoạt làm cho mật độ electron ở các vị trí ortho và para tăng lên. Sự thế ái điện tử tiếp theo ưu tiên chủ yếu vào 2 vị trí này.

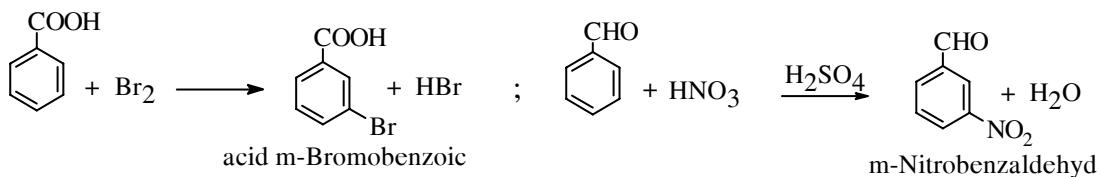
Các nhóm thế X hạ hoạt làm cho mật độ electron của nhân thơm giảm nhiều nhất ở các vị trí ortho và para. Phản ứng thế ái điện tử tiếp tục xảy ra khó khăn và ưu tiên chỉ tại vị trí meta.

Quy tắc định hướng - Quy tắc Holleman (Holleman Arnold Frederich 1859-1953)

- Nếu trên nhân benzen đã có một *nhóm thế loại I* (nhóm tăng hoạt) thì nhóm thế này định hướng các nhóm thế mới vào *vi trí ortho và para* của vòng benzen.

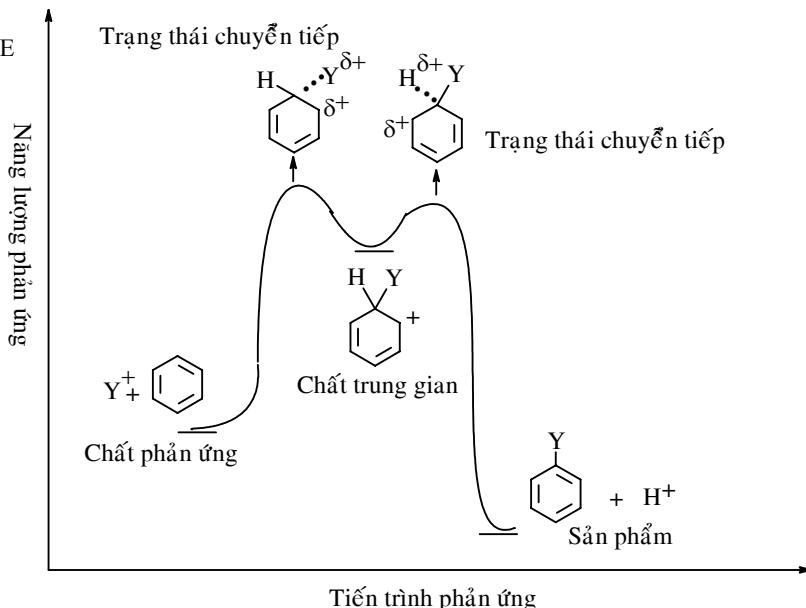


- Nếu trong nhân benzen đã có sẵn một *nhóm thế loại II* (nhóm hạ hoạt) thì nhóm này sẽ định hướng nhóm thế mới vào vị trí *meta* trên nhân benzen.



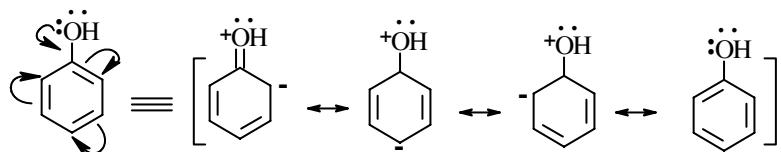
5.4.3. Lý thuyết về sự định hướng

Mật độ electron từ nhóm thế chuyển dịch về phía benzen tạo ra một hệ liên hợp mới. Trong hệ liên hợp này mật độ electron tại các vị trí ortho và para cao hơn các vị trí khác. Điều đó hoàn toàn phù hợp với các cấu trúc giới hạn có năng lượng thấp. Trạng thái năng lượng thấp dẫn đến cấu trúc trung gian pentadienyl và sản phẩm thế mô tả trên giản đồ ở hình 11-4.



Hình 11.4. Giản đồ năng lượng ứng với các trạng thái ái điện tử ở vòng benzen

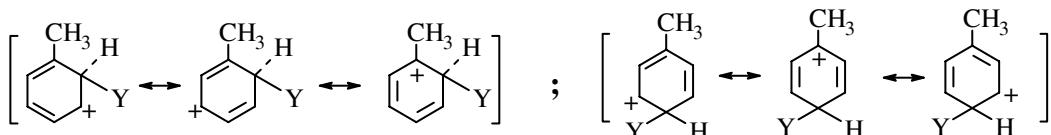
- Nếu trên vòng benzen có nhóm thế loại I thì mật độ electron tăng lên. Sự phân bố lại mật độ electron trên nhân được minh họa qua các công thức giới hạn như sau:



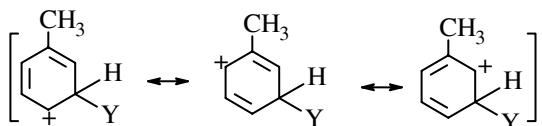
Ở các vị trí ortho, para có mật độ electron cao hơn và phản ứng thế ái điện tử chủ yếu xảy ra ở đây.

Cũng có thể giải thích sự thế vào vị trí ortho, para bằng sự ổn định bằng trạng thái năng lượng thấp.

Giả thiết tác nhân ái điện tử Y^+ đã tấn công vào cả 3 vị trí ortho, para và meta củatoluen và các cấu trúc ở trạng thái phức σ như sau:

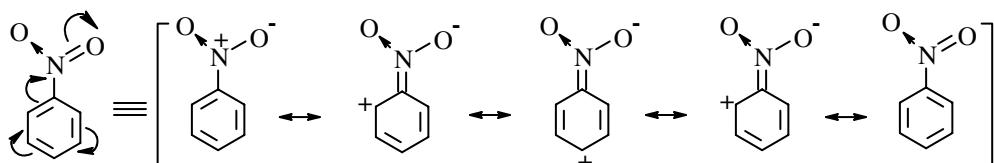


Thế vào vị trí ortho và para thì các cấu trúc trung gian có carbocation bậc ba bền vững. Nếu thế vào vị trí meta thì chỉ có các cấu trúc carbocation bậc hai kém bền.

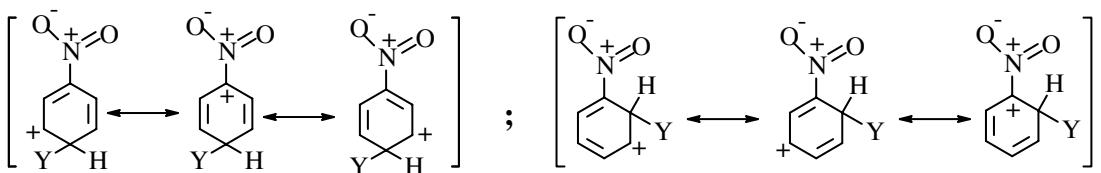


Các phức σ được ổn định nhờ nhóm methyl đẩy electron. Sự thế ái điện tử xảy ra nhanh hơn và chủ yếu ưu tiên ở vị trí ortho và para.

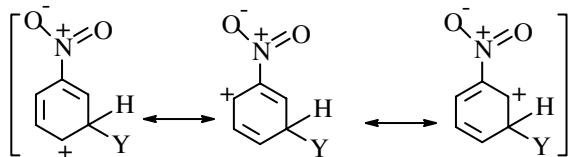
- Khi trên vòng benzen có nhóm thế loại II. Mật độ electron trên nhân thêm giảm. Các công thức giới hạn chứng tỏ sự giảm nhiều nhất ở vị trí ortho và para.



Khi tác nhân ái điện tử Y^+ tác dụng vào nitrobenzen, các phức σ tạo thành có cấu trúc trung gian. Trong phức σ , nhóm nitro làm giảm mật độ electron ở các vị trí ortho và para.



Trạng thái năng lượng phức σ ở vị trí meta thấp hơn 2 trạng thái ortho và para.

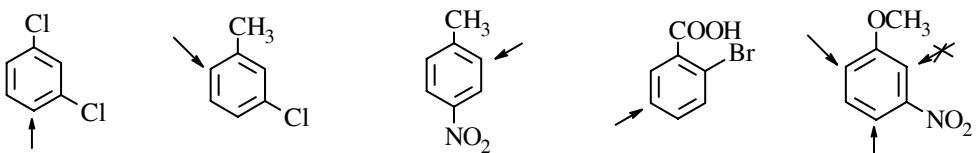


5.4.4. Sự định hướng vào hợp chất nhiều nhóm thế

Hợp chất có 2 nhóm thế

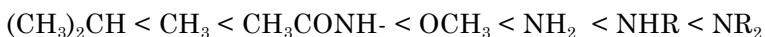
Những quy tắc sau đây được áp dụng để định hướng nhóm thế thứ ba vào nhân thơm.

- Những nhóm thế tăng hoạt và định hướng ortho, para có ảnh hưởng mạnh hơn những nhóm hạ hoạt và định hướng meta, nghĩa là nhóm tăng hoạt đóng vai trò quyết định sự định hướng. Hiệu ứng lập thể cũng đóng vai trò quan trọng trong việc xác định vị trí thế của nhóm thứ ba.

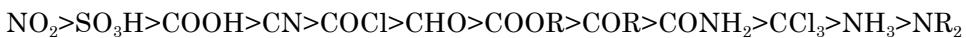


- Nếu có hai nhóm thế cùng tăng hoạt và định hướng ortho, para thì nhóm nào tăng hoạt mạnh sẽ đóng vai trò chủ động.

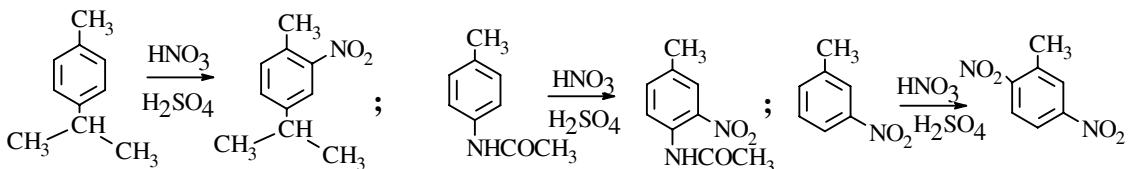
Các nhóm đẩy electron tăng dần theo thứ tự:



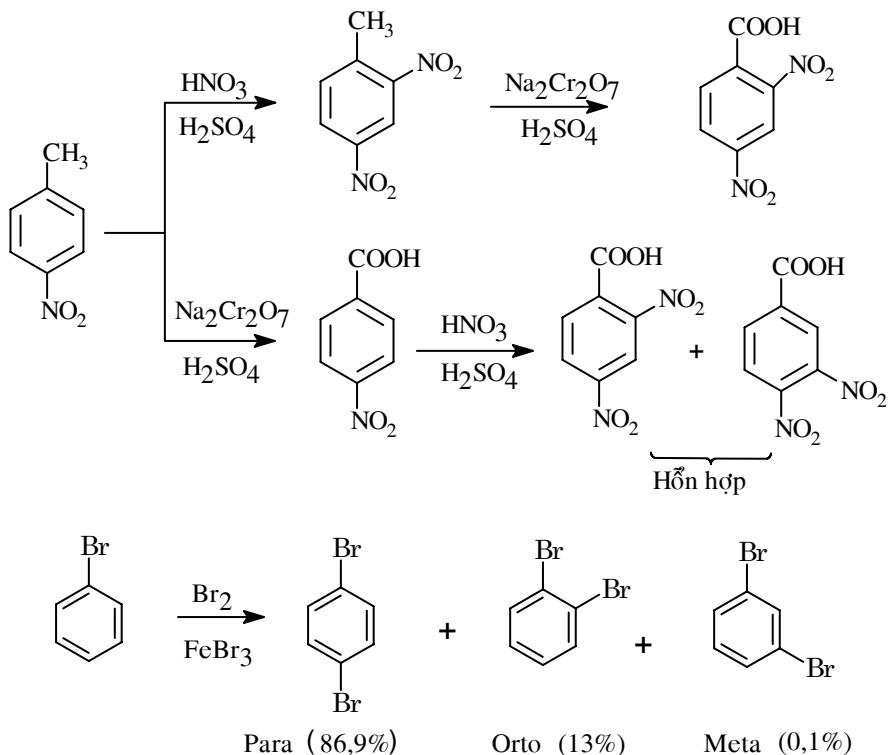
Các nhóm hút electron giảm dần theo thứ tự



Ví dụ:



Khi tiến hành phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm thường thu được hỗn hợp sản phẩm có tỉ lệ khác nhau.



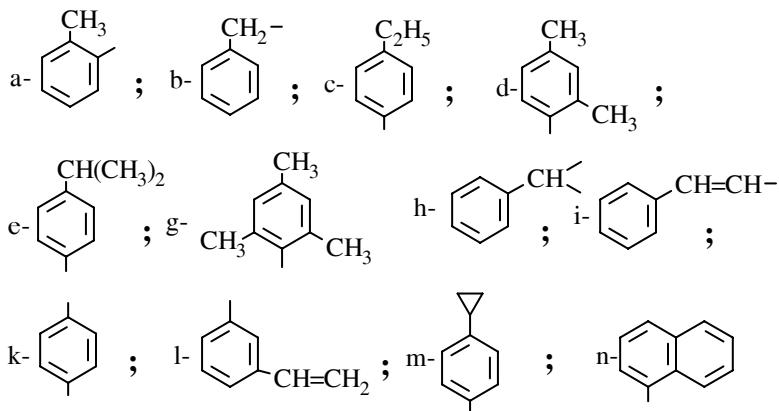
Sự định hướng trong phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm có tác dụng giúp các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ điều chế được các chất theo mong muốn.

BÀI TẬP

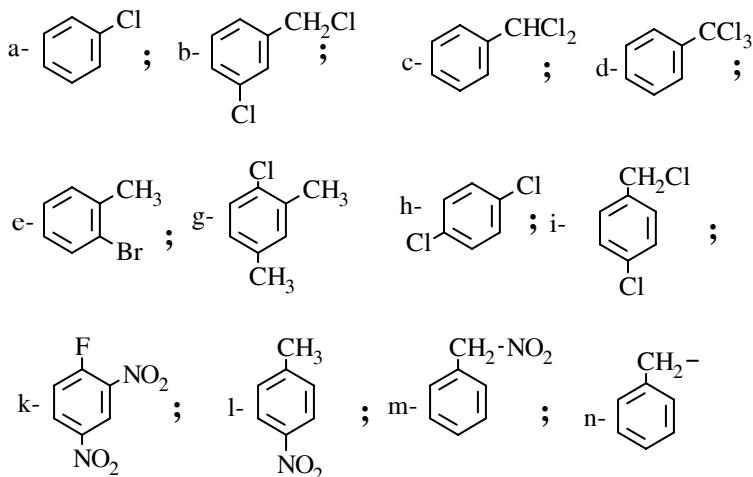
1. Hãy viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau:

- a- p-xylen; b- o- etyltoluen; c- p-diisopropylbenzen; d- 1,2,3-trimethylbenzen;
- e- mesitylen; f- cumen; g- p-xymen; h-p-clorotoluen; i - 1,3,4-tribromobenzen.

2. Hãy gọi tên các gốc sau đây:



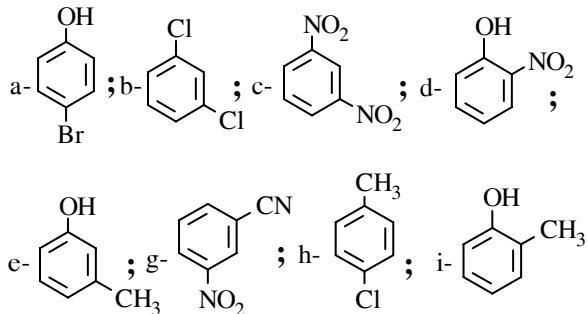
3. Hãy gọi tên các chất sau đây:



4. Những chất nào được tạo thành khi đun nóng hỗn hợp sau đây với AlCl_3 khan:

- a. Butylchlorid với toluen; b-Benzylchlorid với benzen; c-Alcol propylic với benzen.
- d. Propylen với toluen; e- 1- Buten với ethylbenzen; g- Cloroform với benzen.
- h. Toluen với anhydrid acetic; i- Toluen với carbon oxyd và HCl.

5. Hãy chỉ rõ vị trí thế của nhóm thứ ba vào các chất sau:



6. Hãy xác định công thức cấu tạo của chất $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{Cl}$ biết rằng khi oxy hóa nó tạo ra acid benzensulfonic, còn khi halogen hóa tạo ra dẫn xuất monohalogen.

Chương 12

HYDROCARBON ĐA NHÂN THƠM

MỤC TIÊU HỌC TẬP

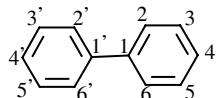
1. Gọi được tên các hydrocarbon đa vòng ngưng tụ thơm.
2. Trình bày được các tính chất hóa học chính của hydrocarbon đa vòng thơm naphtalen, anthracen và phenanthren.

NỘI DUNG

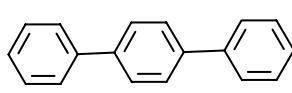
1. CẤU TẠO VÀ DANH PHÁP

Có hai loại hợp chất đa nhân thơm.

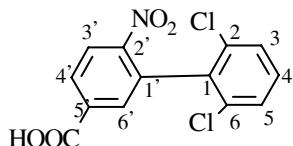
Hợp chất đa vòng tạo thành do các vòng liên kết với nhau bằng liên kết đơn.



Biphenyl

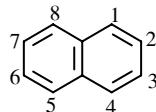


P-terphenyl

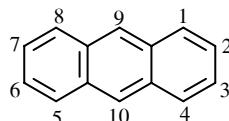


Acid 2,6-dichloro- 2 'nitro -5'-biphenylcarboxylic

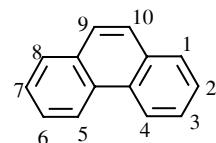
Hợp chất đa vòng tạo thành do các vòng ngưng tụ với nhau.



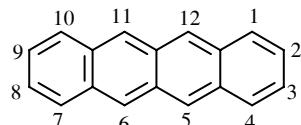
Naphtalen



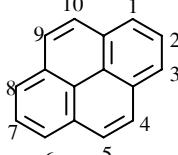
Antracen



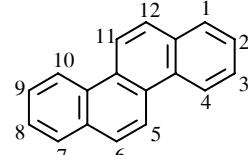
Phenantren



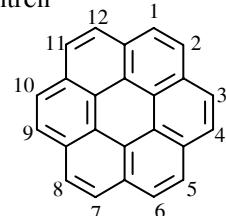
Naphthacen (Tetracen)



Pyren



Srysen



Coronen

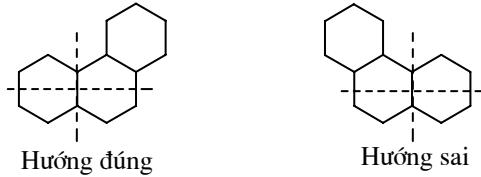
Nguyên tắc đánh số

Đánh trên chu vi của hợp chất đa nhân ngưng tụ theo nguyên tắc:

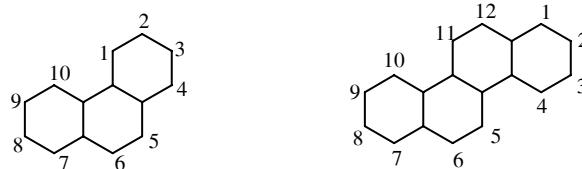
- Tổng số nhân lớn nhất phải nằm theo một trục ngang



- Số tối đa các nhân khác phải nằm cao hơn hết về bên phải, trên trực ngang.



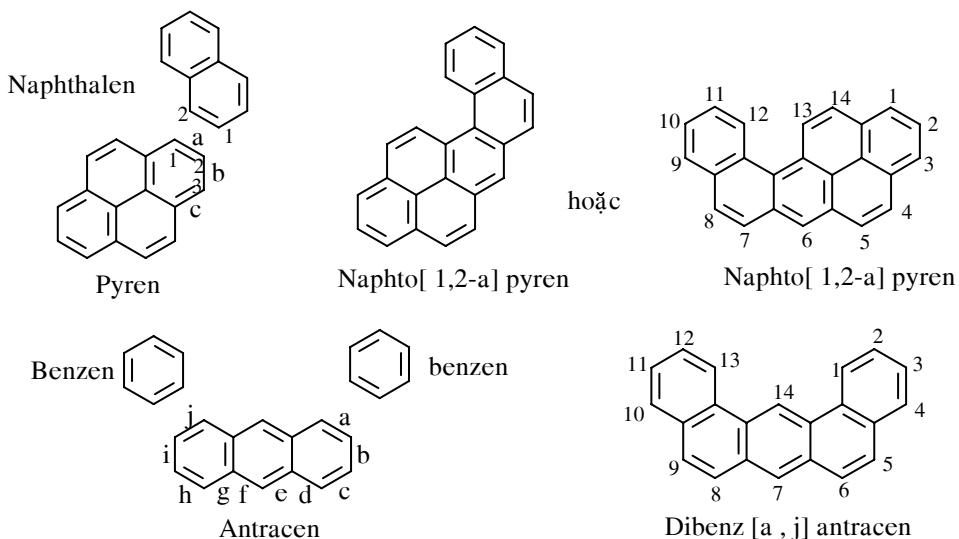
- Cách đánh số với nhân cao nhất về bên phải và tiếp tục theo chiều kim đồng hồ nhưng bỏ cạnh tiếp hợp các nhân (không đánh số những carbon chung của các vòng).



Hương đánh số đúng theo chiều kim đồng hồ

- Đối với các hợp chất đa vòng ngưng tụ phức tạp.

Người ta xem chúng như là dẫn xuất của các hợp chất ngưng tụ đơn giản có tên gọi theo quy ước. Để gọi tên những hợp chất này người ta đánh dấu các cạnh bằng các chữ a, b, c ... và gọi tên như các ví dụ sau đây:

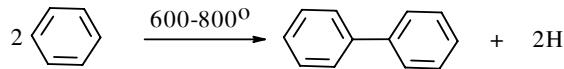


2. BIPHENYL

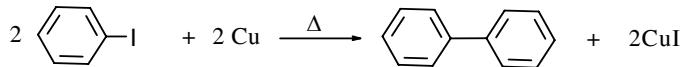
2.1. Tổng hợp biphenyl

Tổng hợp biphenyl theo các phương pháp sau:

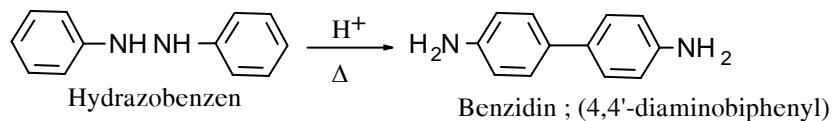
- *Nhiệt phân benzen ở nhiệt độ cao trong ống sắt (phương pháp Berthelot, M, 1867)*



- *Nung iodobenzen với bột đồng (phương pháp Ullman. Fp, 1903)*

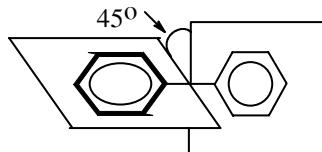


- *Có thể điều chế các biphenyl thế bằng phản ứng thế ái điện tử hoặc phản ứng chuyển vị benzidin.*



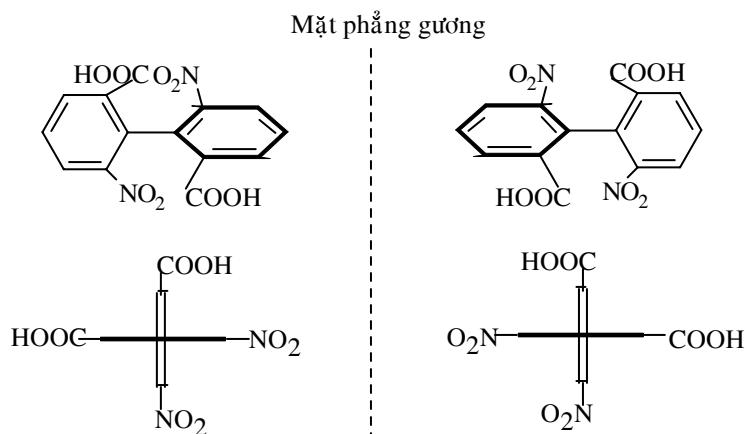
2.2. Cấu tạo của biphenyl

Ở trạng thái hơi hoặc dung dịch, hai nhân benzen của biphenyl ở trên 2 mặt phẳng tạo một góc 45° . Sự biến dạng này là do 2 cặp nguyên tử hydro ở các vị trí 2-2' và 6-6' tương tác với nhau (hình 12-1).



Hình 12.1. Hai mặt phẳng tạo góc 45°

Sự có mặt các nhóm thế ở các vị trí 2-2' và 6-6' sẽ cản trở sự quay của 2 vòng chung quanh liên kết đơn và dẫn đến các đồng phân quang học. Ví dụ hợp chất acid 6,6'- dinitro 2,2'- biphenyldicarboxylic có tính quang hoạt (hình 12-2).



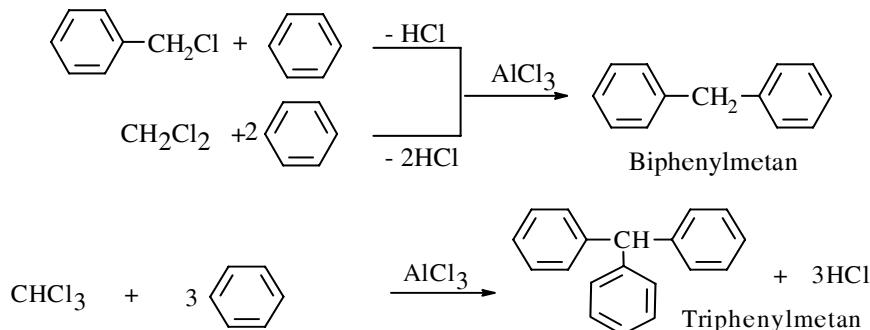
Hình 12.2. Các đối gương của acid 6,6'-dinitro-2,2'-biphenyldicarboxylic

Biphenyl có những tính chất hóa học giống benzen. Phản ứng thế ái điện tử ưu tiên xảy ra ở vị trí ortho và para. Nitro hóa xảy ra ở vị trí para một cách dễ dàng. Brom hóa thu được 4- bromo biphenyl hoặc 4,4'-dibromo biphenyl.

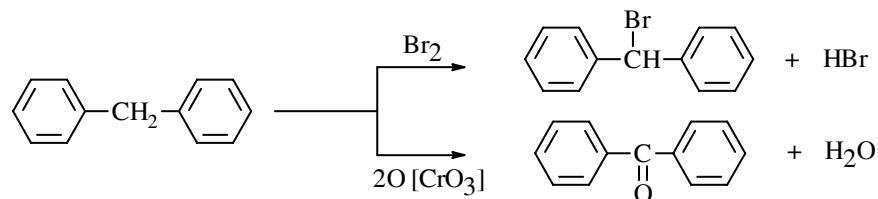
Phản ứng thế xảy ra ở vị trí 4 dễ hơn vào vị trí 2. Phản ứng acyl hóa bằng acetyl clorid xảy ra ở vị trí 4 và 4'.

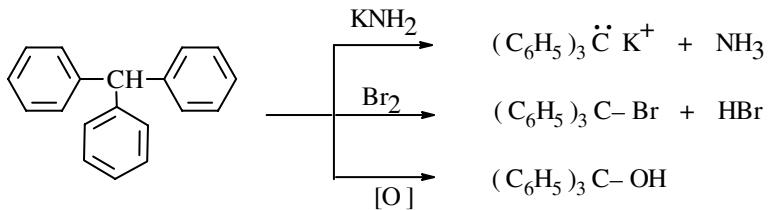
3. BIPHENYLMETAN VÀ TRIPHENYLMETAN

Các hợp chất này được điều chế bằng phản ứng Friedel -Crafts

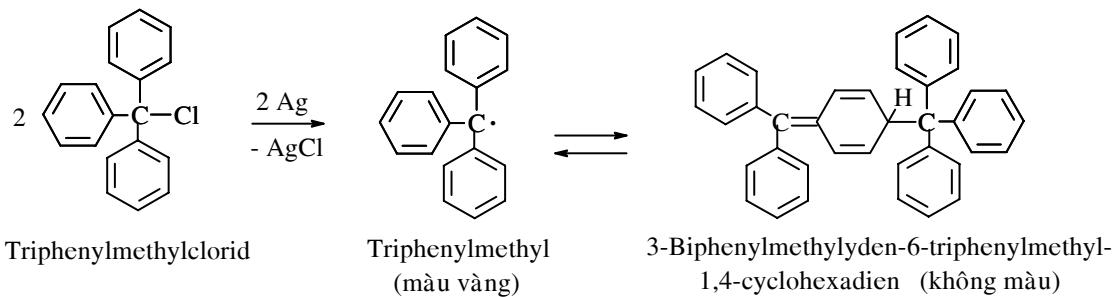


Các liên kết C – H của di id triphenyl rất linh động. Dễ bị thế và dễ bị oxy hóa.

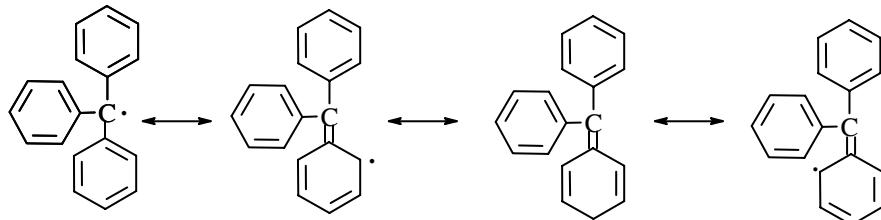




Triphenylchlorid trong benzen khi có mặt của không khí và bạc tạo ra dung dịch màu vàng. Khi thêm vào dung dịch này một lượng aceton hoặc bốc hơi hết benzen thì thu được một hydrocarbon không màu. Gomberg, M xác định dung dịch màu vàng chứa gốc tự do triphenyl. Gốc tự do này sẽ tạo ra một dimer không màu.

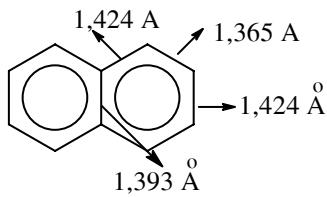
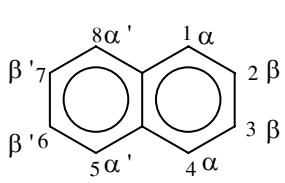


Gốc tự do triphenylmethyl bền hơn các gốc tự do alkyl vì gốc triphenylmethyl tồn tại các công thức giới hạn do sự liên hợp của nhân benzen với electron đơn độc.



4. NAPHTHALEN

Naphthalen có nhiều trong nhựa than đá hoặc trong phần còn lại khi nhiệt phân dầu mỏ. Naphthalen có dạng kết tinh hình bản mỏng. Công thức cấu tạo của naphthalen được xác định bằng tia X. Độ dài liên kết được trình bày trên hình 12-3.

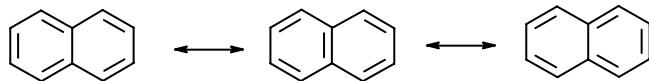


Hình 12.3. Ký hiệu các vị trí của naphthalen

Độ dài liên kết của naphthalen

Naphthalen là một hệ thống liên hợp với 10 electron π . Năng lượng cộng hưởng của naphthalen ($60 \text{ kcal. mol}^{-1}$) thấp hơn năng lượng cộng hưởng của 2 vòng

benzen. Do đó naphthalen có khả năng phản ứng cao hơn benzen. Các dạng công thức giới hạn của naphthalen như sau:



Các vị trí 1, 4 có ký hiệu là α ; vị trí 2, 3 ký hiệu là β .

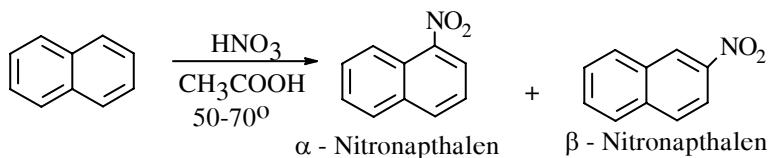
Vị trí 5, 8 là α' và các vị trí 6, 7 là β' .

4.1. Các phản ứng hóa học của naphthalen

4.1.1. Phản ứng thế ái điện tử

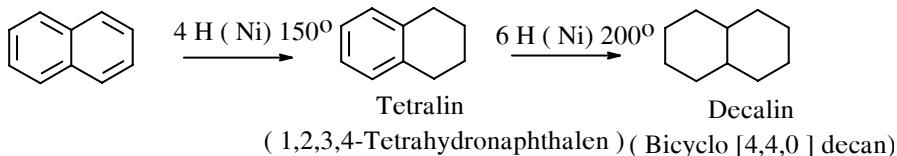
Naphthalen tham gia các phản ứng halogen hóa, nitro hóa, sulfonic hóa, alkyl hóa và acyl hóa theo Friedel -Crafts.

Nitro hóa naphthalen tạo hỗn hợp sản phẩm 1- và 2-nitronaphthalen.



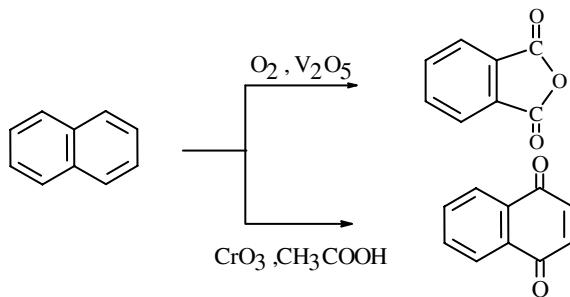
4.1.2. Phản ứng cộng hợp

Hydro cộng hợp với naphthalen có xúc tác ở nhiệt độ cao tạo thành tetralin (1,2,3,4-tetrahydronaphthalen) và decalin (Bicyclo[4,4,0]decan).



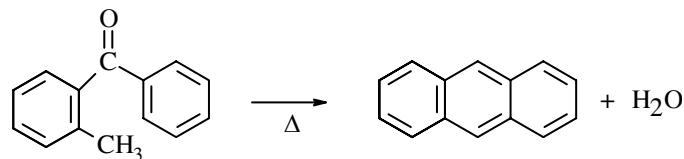
4.1.3. Phản ứng oxy hóa

Oxy hóa naphthalen bằng oxy không khí có xúc tác V_2O_5 tạo thành anhydrid phthalic. Crom oxyd oxy hóa naphthalen trong môi trường acid acetic tạo ra 1,4-naphtoquinon (1,4-dihydro-1,4-naphthalendion).

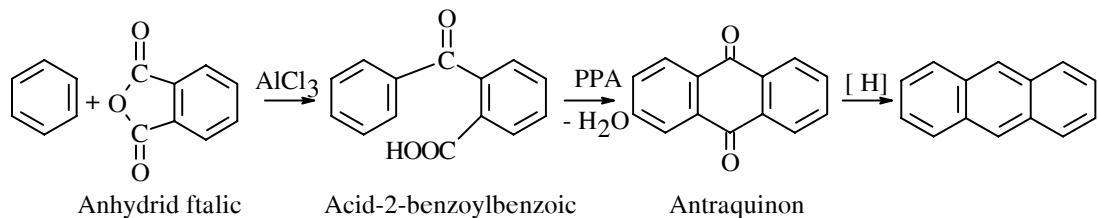


5. ANTHRACEN

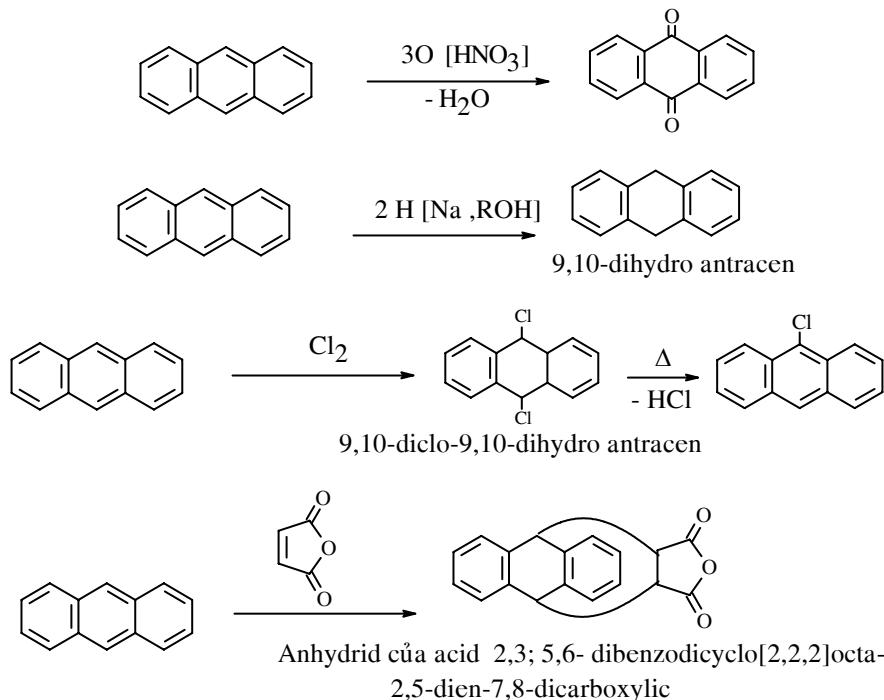
Năm 1867 Dumas tách được anthracen từ nhựa than đá. Có thể tổng hợp anthracen từ 2-methylbenzophenon theo phản ứng:



hoặc tổng hợp theo phương pháp Friedel - Crafts qua các giai đoạn hình thành acid 2-benzoylbenzoic, đóng vòng dưới tác dụng của acid polyphosphoric (PPA) và khử hóa:

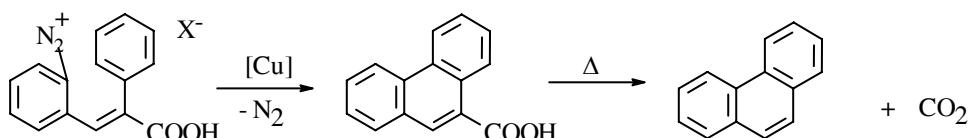
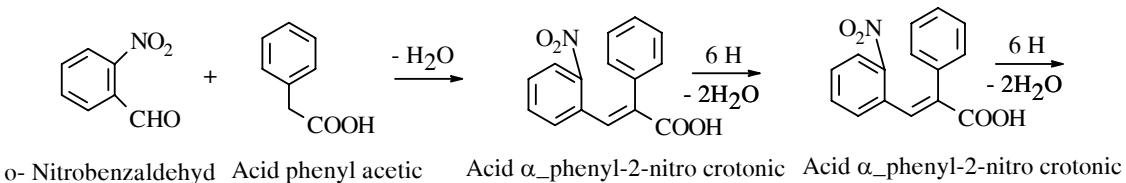


Tính thơm của anthracen ($\Delta E = 351,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) kém hơn naphthalen. Vị trí 9, 10 của anthracen có khả năng phản ứng cao: các phản ứng oxy hóa, khử hóa, halogen hóa và phản ứng Diels -Alder xảy ra ở vị trí 9, 10. Phản ứng sulfon hóa xảy ra ở vị trí 1 và 2.

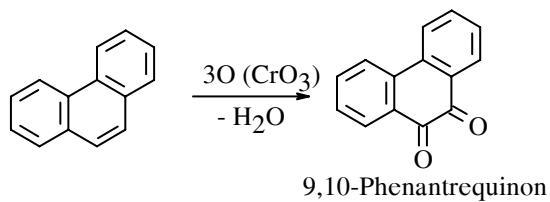
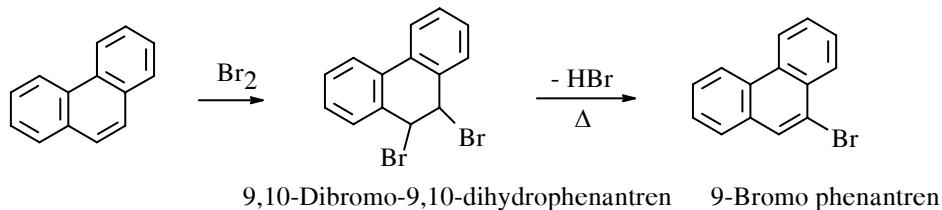
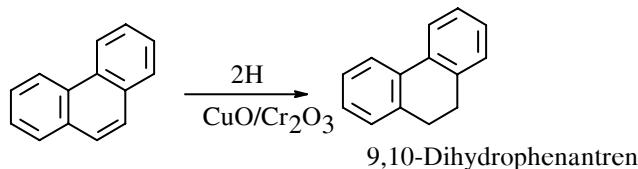


6. PHENANTHREN

Năm 1872 Greabe tách phenanthren từ nhựa than đá. Có thể tổng hợp phenanthren qua các giai đoạn sau:



Phenanthren là tinh thể hình kim, không màu. Nhiệt độ nóng chảy $99,2^\circ\text{C}$. Phenanthren trong dung môi benzen có màu xanh huỳnh quang. Phenanthren có tính thơm. Năng lượng cộng hưởng $387,0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Liên kết ở vị trí 9, 10 thể hiện tính chất của liên kết đôi $-\text{C}=\text{C}-$. Phenanthren tham gia phản ứng thế ái điện tử. Phản ứng cộng hợp thể hiện qua các phản ứng sau:



Phenanthren và các dẫn xuất của nó là nguyên liệu quan trọng để sản xuất thuốc nhuộm. Khung phenanthren có trong cấu trúc của nhiều hợp chất tự nhiên quan trọng như steroid, alkaloid dãy morphin.

BÀI TẬP

1- Viết công thức cấu tạo của các chất sau:

a- Benzo[c]phenanthren; b- naphto[2,3-a]pyren; c- Perhydrophenanthren.

2- Viết phản ứng điều chế các chất thế một lần của naphthalen.

a- β -Benzoylnaphthalen; b- β - Iodonaphthalen; c- β -Isopropynaphthalen.

Chương 13

HỆ THỐNG LIÊN HỢP VÀ ALKADIEN

MỤC TIÊU

- Giải thích được sự liên hợp của các hệ thống dien.
- Nêu được cơ chế và hóa tính của các dien liên hợp

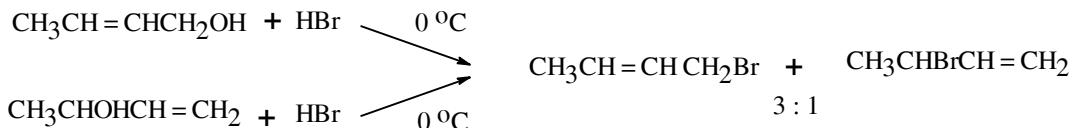
NỘI DUNG

Hệ liên hợp là một hệ thống liên kết (đôi, ba) luân phiên với liên kết đơn, hay là hệ chứa nguyên tử có cặp electron p tự do liên kết với nguyên tử carbon có liên kết đôi.

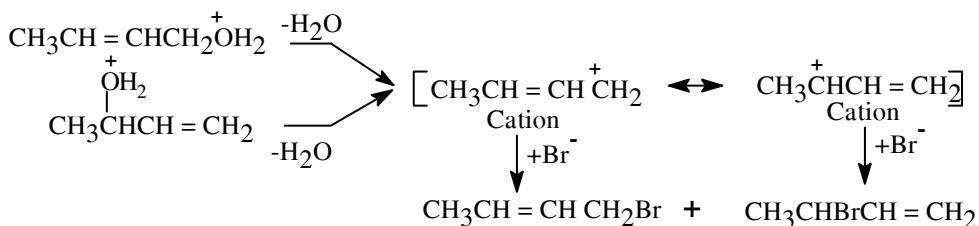
1. HỆ THỐNG ALLYLIC

1.1. Cation allylic: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2^+$

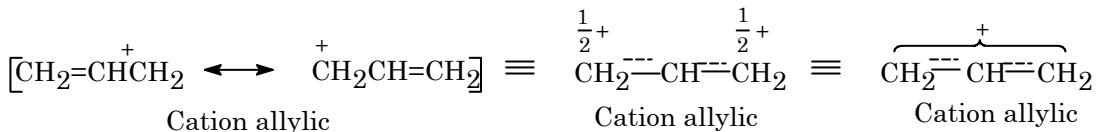
Khi cho 2-butenol-1 tác dụng với acid bromhydric ở 0°C thì tạo thành một hỗn hợp gồm 75% 1-brom-2-buten và 25% 3-brom-1-buten. Một hỗn hợp như vậy cũng thu được khi cho 3-buten-2-ol tác dụng với HBr trong cùng điều kiện.



Điều đó có thể giải thích là do sự tạo thành cation trung gian. Điện tích dương trên cation này không định vị (delocalisée) trên 2 nguyên tử carbon.



Carbocation trung gian từ phản ứng trên là sự cộng hưởng của 2 cấu trúc quan trọng. Kiểu carbocation đơn giản thuộc loại này là 2-propenyl hay gọi là cation allylic.

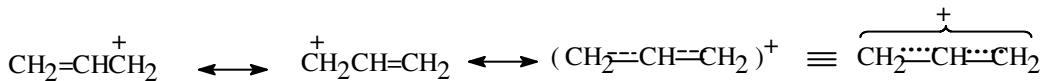


Ký hiệu tổng quát trên được dùng để mô tả cấu tạo điện tử của cation allylic. Hai cấu trúc cộng hưởng ở trong dấu mốc biểu hiện điện tích dương phân bố đồng đều trên 2 vị trí hoàn toàn giống nhau.

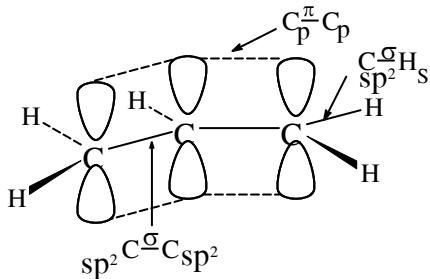
Gốc:	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	gọi là gốc allyl
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	clorid allyl
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCOCH}_3$	acetat allyl

Đặc trưng quan trọng về cấu tạo của cation allylic là tất cả các nguyên tử đều cùng ở trong một mặt phẳng. Orbital p trống của carbocation xen phủ với orbital π của liên kết đôi. Mật độ điện tích của liên kết đôi như được phân chia đều trên 3 nguyên tử carbon. Sự phân bố mật độ electron như vậy làm cho cation allyl có năng lượng thấp hơn cation có điện tích dương tập trung trên một carbon.

Trong cation allylic có sự phân bố lại mật độ electron π thành một orbital phân tử bao trùm lên cả 3 nguyên tử carbon.



Độ bền vững của cation allylic tương tự với độ bền của gốc alkyl bậc 2. Khi cation tương tác với một tác nhân ái nhân, phản ứng xảy ra tại trung tâm mang điện tích dương, do đó một hỗn hợp sản phẩm được tạo thành. Có phản ứng xảy ra theo kiểu chuyển vị allylic.



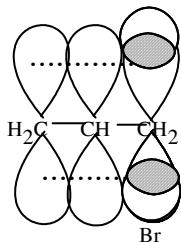
Hình 13.1. Biểu diễn cation allylic dưới dạng orbital

1.2. Phản ứng $\text{S}_{\text{N}2}$ - Sự chuyển vị allylic

Các halogenid và alcol allylic đều có khả năng tạo carbocation một cách dễ dàng theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}2}$ và có sự chuyển vị nối đôi. Sự chuyển vị đó gọi là chuyển vị allylic.



Điều đó chứng tỏ rằng liên kết đôi có tác dụng ổn định trạng thái chuyển tiếp và làm giảm mức năng lượng hoạt hóa (hình 13-2).



Hình 13.2. Trạng thái chuyển tiếp của phản ứng giữa bromid allyl với tác nhân ái nhân Nucleophil theo cơ chế S_N2

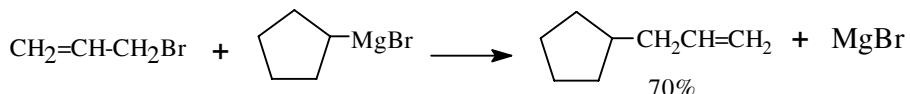
Hệ thống allylic cũng dễ xảy ra phản ứng theo cơ chế S_{N1}.



Vì carbocation $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$ cũng dễ hình thành trong điều kiện không xảy ra sự chuyển vị allylic theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}2}$



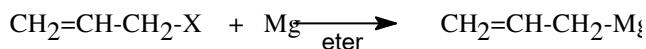
Phản ứng như vậy cũng xảy ra khi hợp chất allylic tác dụng với thuốc thử Grignard.



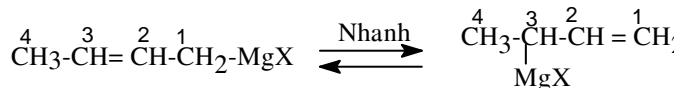
Phản ứng theo kiểu trên là phương pháp tốt để điều chế 1-alken. Phản ứng như thế không xảy ra đối với halogenid alkyl no.

1.3. Anion allylic $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$

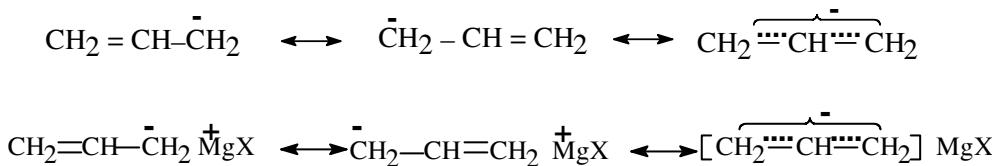
Thuốc thử Grignard allylic được điều chế theo phương pháp thông thường sau:



Thuốc thử này bị đồng phân hóa rất nhanh



Có thể hiểu rằng điện tích âm của anion allylic đã phân bố trên các nguyên tử carbon liên hợp.



Anion allylic bền vững hơn anion không liên hợp. Những anion bền vững loại khác được ổn định nhờ sự cộng hưởng hoặc liên hợp có bản chất ngược nhau.

Ví dụ:



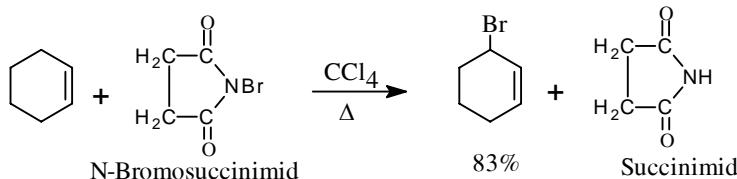
1.4. Gốc tự do allylic: $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2^\bullet$

Gốc allylic được ổn định nhờ cộng hưởng

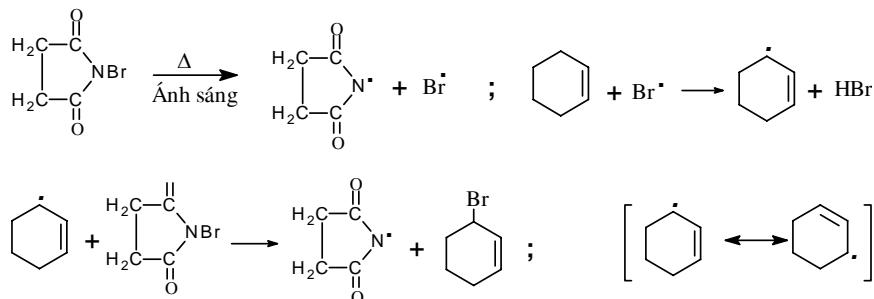


Electron tự do (đơn) được phân chia trên 2 carbon liên hợp. Gốc tự do loại này bền hơn gốc tự do no tương tự ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$).

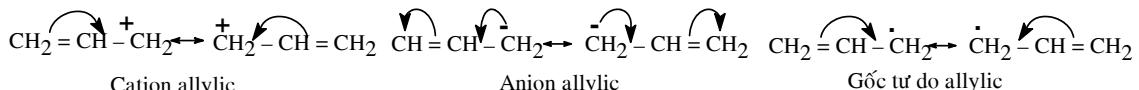
Khi brom hóa phân tử có chứa allylic bằng N-bromosuccinimid sẽ có quá trình phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do (Phản ứng có xúc tác ánh sáng)



Cơ chế



Chú ý: Có thể minh họa sự phân bố lại mật độ electron trong gốc allyl



2. DIEN

2.1. Cấu tạo và sự bền vững

Dien có nối đôi cách biệt $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}$

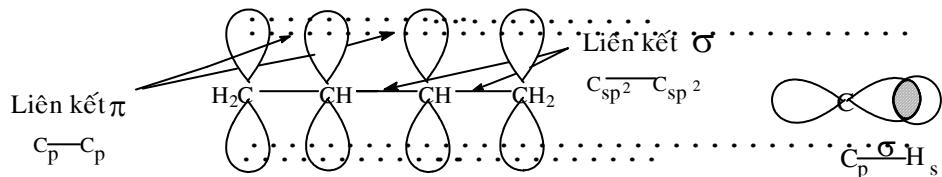
Dien có nối đôi tiếp cận $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$

Dien có nối đôi liên hợp $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$

Dien liên hợp có 2 liên kết đôi cách nhau một liên kết đơn (còn gọi là dien luân phiên, tiếp cách). Dien liên hợp bền vững hơn dien không liên hợp vì mật độ electron phân bố đều trên các nguyên tử carbon của hệ liên hợp. Cấu trúc như vậy có năng lượng thấp.

Phân tử 1,3-butadien có 4 nguyên tử carbon ở trạng thái lai hóa sp^2 .

Các liên kết σ C–C và C–H được tạo thành do sự xen phủ của các orbital lai hóa sp^2 của carbon với nhau hoặc với orbital s của hydro. Liên kết π được tạo thành do các orbital p tự do trên các nguyên tử carbon xen phủ với nhau (trên hình 13.3 vẽ sự xen phủ được minh họa bằng đường thẳng không liên tục).

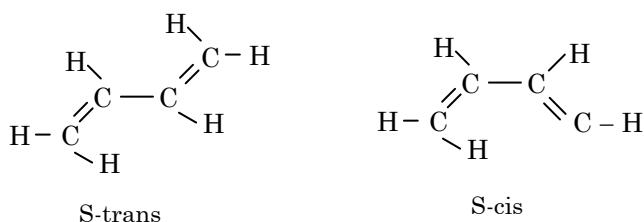


Hình 13.3: Cấu tạo của 1,3-butadien

Độ dài liên kết trong 1,3-butadien

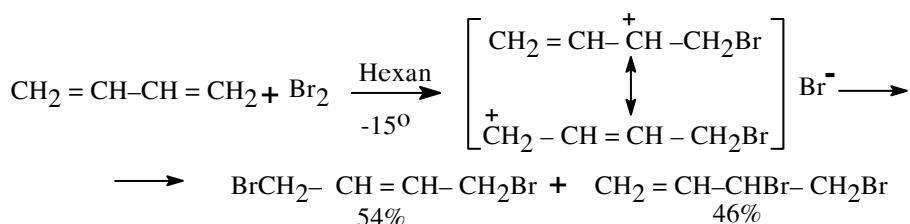
Liên kết đôi $C_1=C_2$ và $C_3=C_4$ có độ dài là 1,37 Å lớn hơn liên kết đôi bình thường (1,34 Å). Liên kết đơn C_2-C_3 có độ dài 1,46 Å ngắn hơn liên kết đơn bình thường (1,54 Å). Điều đó giải thích rằng trong 1,3-butadien các electron π của các nối đôi liên hợp đã tương tác với nhau. Sự tương tác đó ảnh hưởng đến độ dài liên kết, ảnh hưởng đến độ bền cũng như khả năng phản ứng của phân tử có hệ liên hợp.

Vì liên kết C_2-C_3 trong butadien có một phần electron π nên khả năng quay tự do xung quanh liên kết này bị hạn chế. 1,3-butadien có thể tồn tại 2 dạng cấu dạng S-trans và S-cis. Dạng trans có năng lượng thấp nên nó bền vững hơn dạng cis.

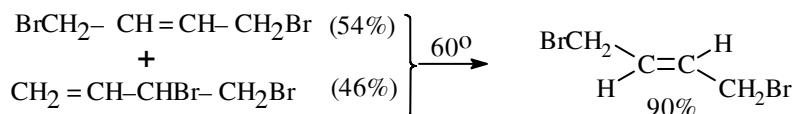


2.2. Phản ứng cộng hợp

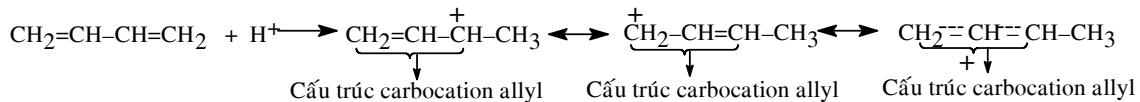
Quan sát phản ứng giữa phân tử brom với 1,3-butadien



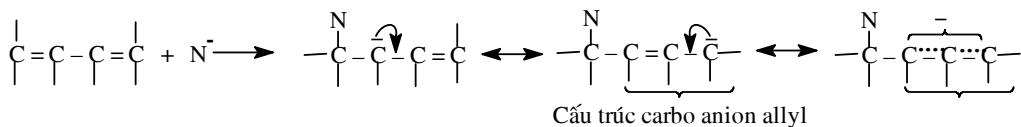
Đun hỗn hợp thu được ở 60°C thì tạo thành 90% (*E*)-1,4-dibromo-2-buten



Sở dĩ các dien liên hợp tạo được hỗn hợp sản phẩm cộng hợp -1, 4 và sản phẩm cộng hợp -1, 2 vì cation trung gian có cấu trúc carbocation allyl

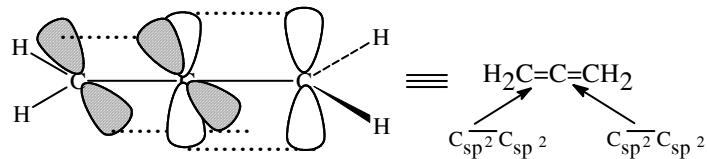


Các dien liên hợp cũng có thể cộng hợp theo cơ chế ái nhân hoặc cơ chế gốc.



2.3. Dien -1,2 allen

Propadien-1, 2 được gọi là allen $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. Hai liên kết đôi tiếp cận nhau và độ dài liên kết đôi bị ngắn đi ($1,31 \text{ \AA}$). Đây là giá trị trung gian giữa liên kết đôi $1,34 \text{ \AA}$ ($\text{C}=\text{C}$) và liên kết ba $1,20 \text{ \AA}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$). Cấu trúc electron (hình 13-4) biểu hiện 2 hệ thống liên kết đôi thẳng góc với nhau.

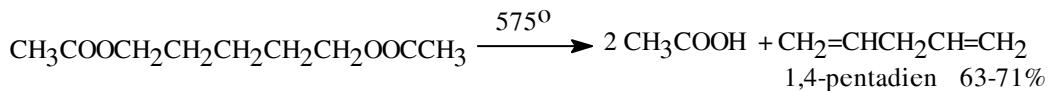
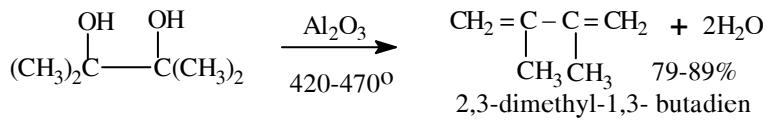


Hình 13.4: Cấu tạo orbital của allen

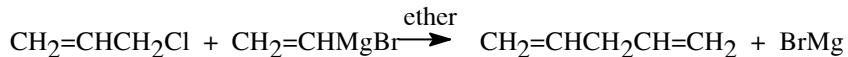
Tính chất đặc trưng của allen là phân tử không đồng phẳng. Hai liên kết π nằm trong 2 mặt phẳng thẳng góc với nhau. Vì vậy phân tử allen thế có tính chất bất đối xứng (có tính quang hoạt).

2.4. Tổng hợp các dien

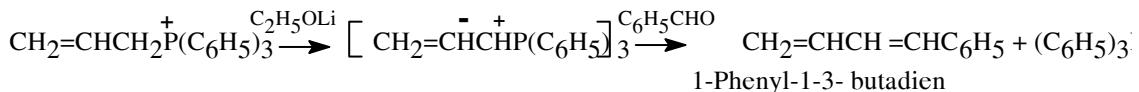
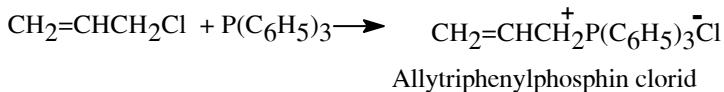
Phần lớn các điện tử được điều chế từ hợp chất có 2 nhóm chức.



Thay thế halogen trên phân tử halogenid allyl bằng gốc vinyl từ halogenid-vinylmagnesi

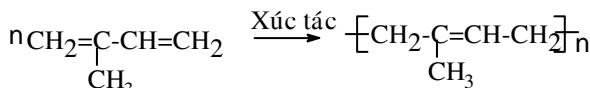
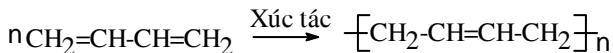
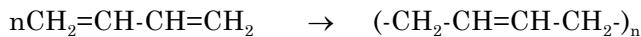


Phản ứng Wittig:

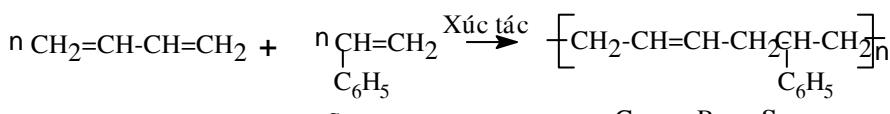


2.5. Polymer hóa

Các dien bị polymer hóa. Polymer hóa butadien có xúc tác Ziegler -Natta (Alkyl nhôm và titan clorid).

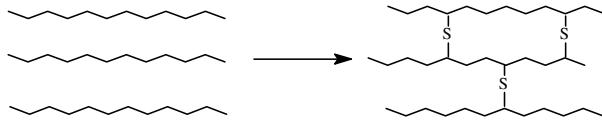


2-Methyl-1,3-butadien (isopren) Polysisopren



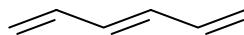
1,3-Butadien Styren Cao su Buna S

Cao su lưu hóa

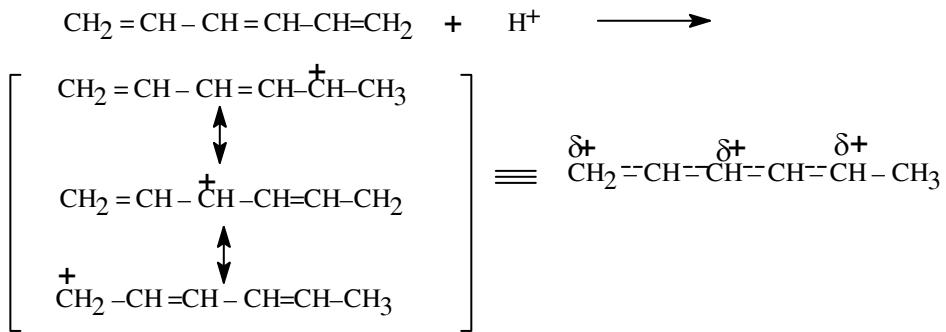


3. HỆ THỐNG LIÊN HỢP BẬC CAO

Hệ thống *trans* 1,3,5-Hexatrien



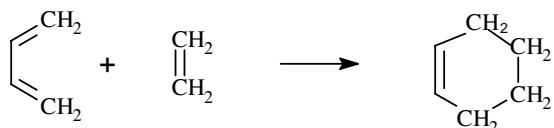
Hợp chất có nhiều nối đôi liên hợp bền vững hơn các hợp chất no có số carbon tương ứng. Sự bền vững đó là do sự liên hợp π , π giữa các nối đôi. Các ion, gốc tự do hoặc các trạng thái trung gian có nhiều nối đôi được ổn định nhờ có sự liên hợp và sự phân bố đều mật độ electron trên các nguyên tử carbon.



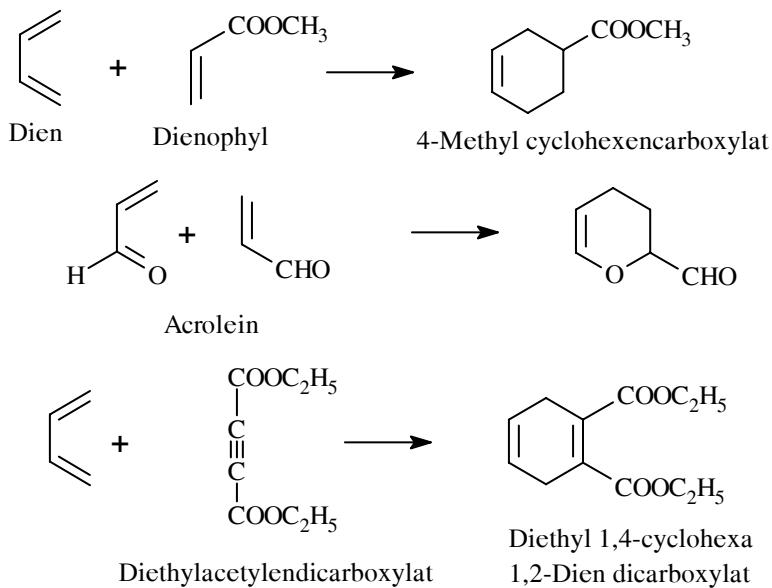
4. PHẢN ỨNG DIELS - ALDER

Hệ thống dien liên hợp cộng hợp với một liên kết kép (nối đôi hoặc nối ba gọi là dienophyl) tạo hợp chất vòng 6 cạnh có nối đôi ở vị trí 2, 3 của hợp chất dien liên hợp ban đầu. Phản ứng như vậy là phản ứng Diels-Alder. Các dien liên hợp cấu dạng *cis* dễ xảy ra phản ứng tổng hợp Diels -Alder.

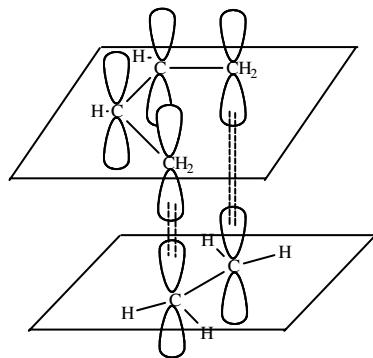
Phản ứng đơn giản giữa 1,3-butadien và ethylen:



Các dienophyl thường được hoạt hóa bằng các nhóm hút electron ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, NO_2)

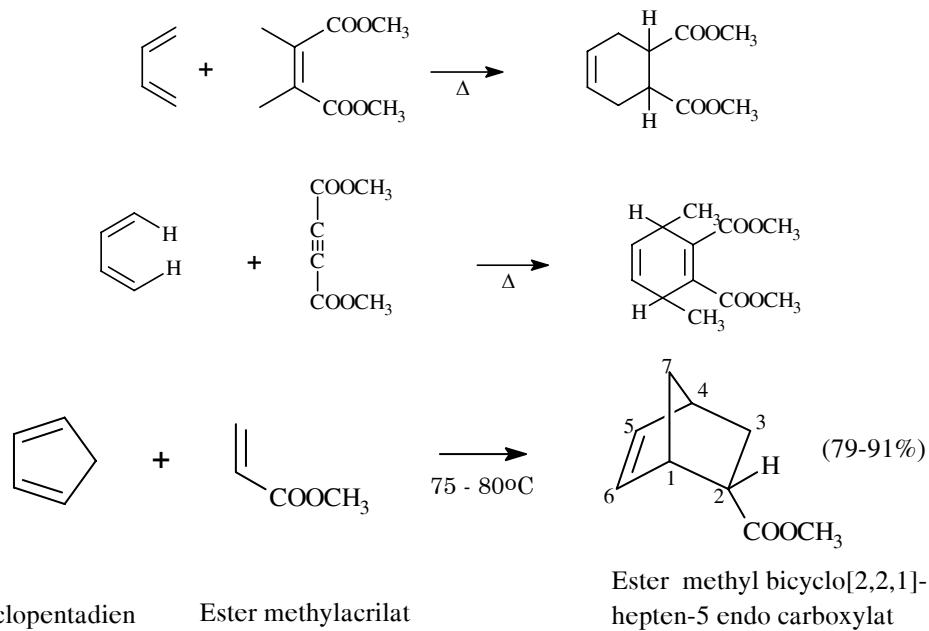


Cơ chế phản ứng được trình bày trên hình vẽ 13-5. Bốn electron π của hệ thống dien liên hợp đã xen phủ với 2 electron π của alken (dienophyl).



Hình 13.5. Trạng thái chuyển tiếp của phản ứng Diels-Alder

Phản ứng xảy ra theo cơ chế lập thể *cis*.



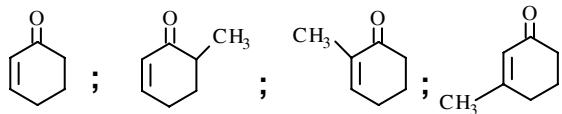
BÀI TẬP

- Viết công thức các sản phẩm khác nhau của phản ứng giữa (R)-2-hydroxy (E)-3-hexen và HBr
- Từ halogenid allyl hãy trình bày phản ứng điều chế:
4,4- dimethyl-1- penten và 4-methyl-1-hexen
- Có sản phẩm nào được tạo thành khi cho 3-cloro-1-penten tác dụng với Mg trong dung môi ether. Sau đó tác dụng với CO₂ và thủy phân trong môi trường H₂SO₄ loãng.

4. Hãy viết phản ứng giữa N -bromosuccinimid với các alken sau:

a- 2-Methyl propen ; b- Cyclopenten ; c- 2-Penten

5. a- Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm tạo thành khi cho các ceton sau tác dụng với D₂O trong môi trường base:



b. Viết phương trình phản ứng của 4-methyl-3-penten-2-on với các chất sau:

n-C₄H₉Li; n-C₄H₉HgBr , CuBr; H₂/ Pt ; HCN , (C₂H₅)₃N; Br₂ , CCl₄

6. Viết các phương trình phản ứng Diels -Alder của cyclopentadien với các chất sau:

Vinylacetat; Acid acrylic; Ester dimethyl acetylendicarboxylat CH₃OOCC=CCOOCH₃ (Gọi tên các sản phẩm tạo thành)

Chương 14

DẪN XUẤT HALOGEN

MỤC TIÊU

1. Gọi được tên các *alkylhalogenid* và *arylhalogenid*
2. Trình bày và so sánh được tính chất hóa học của *RX* và *ArX*

NỘI DUNG

Nếu thay thế một hay nhiều nguyên tử hydro của hydrocarbon bằng một hay nhiều nguyên tử halogen thì thu được dẫn xuất halogen.



Có các loại hợp chất halogen sau:

Halogenoalkan, Halogenocycloalkan.

Halogenoalken, Halogenocycloalken.

Halogenoalkyn

Halogenoaren.

Tuỳ thuộc số lượng nguyên tử halogen có trong phân tử có thể có hợp chất *monohalogen* và *polyhalogen*.

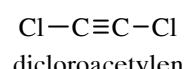
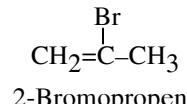
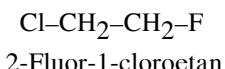
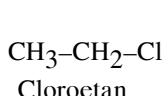
Các halogen hydrocarbon có nhiều ứng dụng quan trọng. Chúng có khả năng phản ứng cao vì vậy hợp chất halogen là nguyên liệu đầu trong tổng hợp hữu cơ.

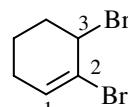
1. DANH PHÁP

1.1. Danh pháp IUPAC

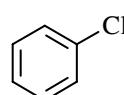
Gọi tên hydrocarbon tương ứng và thêm tên halogen như một tiếp đầu ngữ. Chọn mạch chính là mạch dài nhất chứa halogen. Đánh số sao cho vị trí halogen là bé nhất. Gọi tên theo thứ tự:

Số chỉ vị trí và tên halogen + Số chỉ vị trí và tên mạch chính
+ Tên hydrocarbon ứng với mạch chính

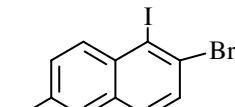




2,3-dibromocyclohexen

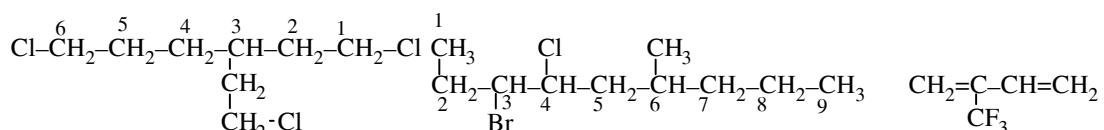


Clorobenzen



6-fluoro-2-bromo-1-iodonaphthalen

Nếu phân tử có nhiều halogen cùng loại thì dùng các chữ di, tri, tetra...để chỉ số lượng nguyên tử halogen. Nếu phân tử có nhiều halogen khác loại thì gọi tên halogen theo thứ tự a, b, c.. hoặc theo thứ tự "độ lớn".



1,6-dicloro-3-(2-cloroethyl) hexan 4-cloro-3-bromo-6-methylnonan 2-(trifluoromethyl)-1,3-butadien

1.2. Danh pháp thông thường

Người ta xem dẫn xuất halogen là sản phẩm thay thế của HX (HX → RX).

Vì vậy có tên gọi:

Tên gốc hydrocarbon + tên halogenid.

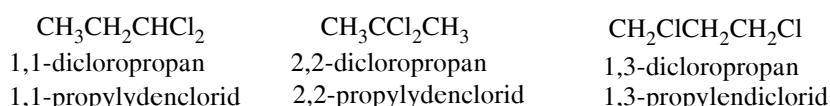


Vẫn thường gọi tên một số hợp chất halogen theo tên quen dùng như các haloform.



2. ĐỒNG PHÂN

Số đồng phân tùy thuộc cấu tạo của mạch carbon và vị trí của halogen.



3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

Có thể điều chế các hợp chất halogen như alkylhalogenid, vinylhalogenid, allylhalogenid, halogenoaren, benzylhalogenid theo các phản ứng hóa học đã có ở phân hydrocarbon. Cần chú ý rằng các hợp chất fluor khó điều chế theo các phương pháp như điều chế các hợp chất clor, brom và iod.

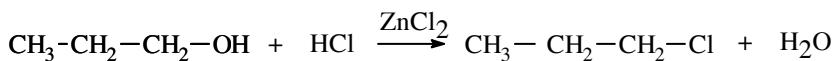
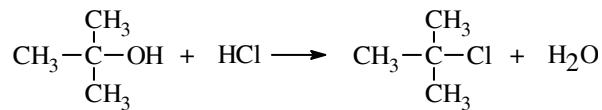
3.1. Halogen hóa alkan (*xem phần alkan*).

3.2. Cộng hợp HX vào alken (*xem phần alken*).

3.3. Phản ứng giữa HX với alcol

3.3.1. Từ alcol

Khi alcol tác dụng với HX tạo thành dẫn xuất halogen theo sơ đồ:



Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào cấu tạo của alcol và bản chất của halogen.

Đối với alcol khả năng phản ứng giảm theo thứ tự sau:

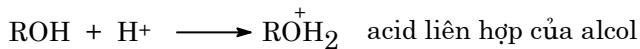


Đối với các HX thì khả năng phản ứng giảm theo thứ tự



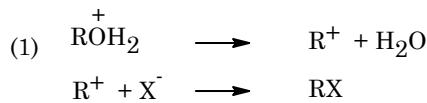
Phản ứng giữa HCl với alcol thường có xúc tác là ZnCl₂. Phản ứng tạo dẫn xuất halogen từ alcol và HX xảy ra theo 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1 tạo acid liên hợp của alcol.



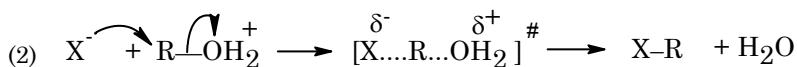
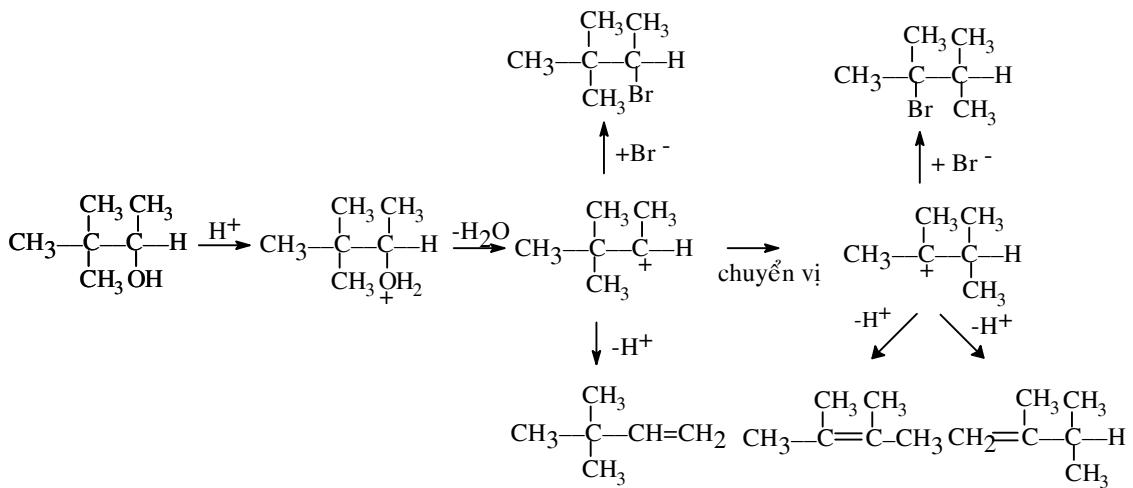
Giai đoạn 2 là giai đoạn chậm, giai đoạn xác định tốc độ phản ứng.

Có hai khả năng xảy ra phản ứng:



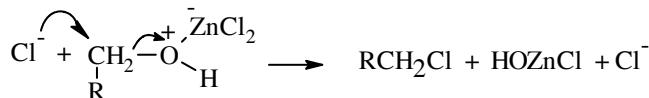
Phản ứng xảy ra theo cơ chế này sẽ tạo thành hỗn hợp racemic.

Nếu phản ứng xảy ra qua giai đoạn tạo thành carbocation R⁺ thì có khả năng tạo alken và một sản phẩm phụ do sự chuyển vị. Điều đó có thể minh họa theo phản ứng:



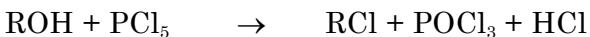
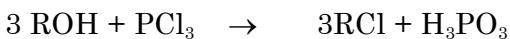
Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế ái nhân lưỡng phân tử. Sản phẩm tạo thành có hiện tượng nghịch quay Walden (hiện tượng thay đổi cấu hình)

Phản ứng xảy ra giữa alcol bậc 1 hoặc bậc 2 với HCl có xúc tác ZnCl_2 theo cơ chế:

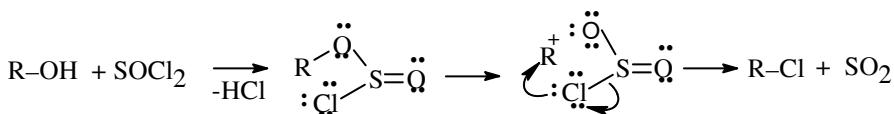


3.3.2. Phản ứng giữa phosphor halogenid hoặc thionylchlorid với alcol.

- Alcol tác dụng với phosphotrichlorid hoặc phosphopentaclorid đều tạo thành dẫn xuất monohalogen.



- Alcol phản ứng với thionylchlorid SOCl_2 xảy ra theo cơ chế sau:



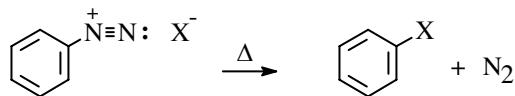
3.3.3. Điều chế dẫn xuất monofluor

Cho dẫn xuất monoclor tác dụng với bậc fluorid:



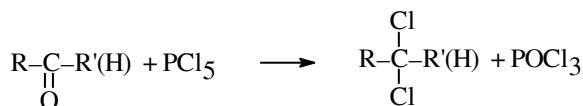
3.3.4. Điều chế các hợp chất monohalogenoaren

Thực hiện phản ứng thế ái điện tử giữa halogen và aren hoặc đun nóng muối diazoni (phản ứng Sandmeyer).



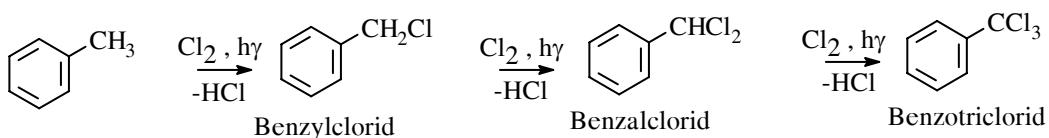
3.3.5. Điều chế các dẫn xuất polyhalogen

Các dihalogen được điều chế bằng cách cho aldehyd hoặc ceton tác dụng với phosphopentahalogenid PX_5 .

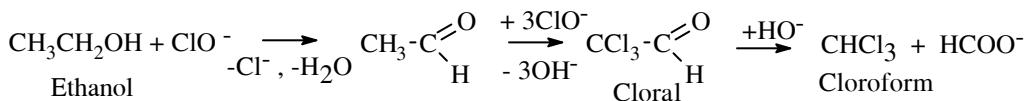


Các phản ứng cộng hợp halogen vào alken, alkyn đều có khả năng tạo thành các chất di hoặc tetrahalogen.

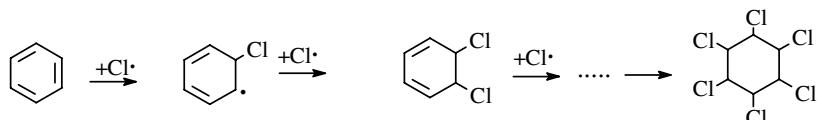
Sự clor hóatoluen có xúc tác ánh sáng thường thu được hỗn hợp mono và polyclorid



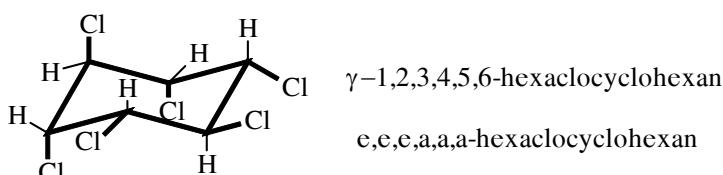
Các haloform được điều chế từ ethanol và clor theo sơ đồ phản ứng sau:



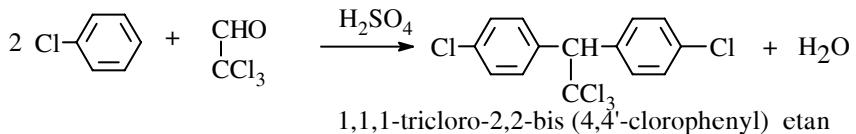
Hợp chất **hexaclocyclohexan** điều chế từ benzen và clor có xúc tác tia tử ngoại xảy ra theo cơ chế gốc.



Hexaclocyclohexan tồn tại 8 đồng phân lập thể. Trong đó chỉ có đồng phân γ có tác dụng trừ sâu bọ.



1,1,1-Tricloro-2,2-bis(4'-clophenyl) etan là hợp chất halogen có tác dụng diệt côn trùng thường gọi là **DDT**. DDT được điều chế từ clorobenzen và cloral.



4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Ngoài một vài chất ở trạng thái hơi như fluoroetan, clorometan, bromometan... phần lớn các dẫn xuất halogen là các chất lỏng không màu hoặc các chất rắn. Hợp chất halogen không tan trong nước nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ. Một số tính chất vật lý của dẫn xuất halogen được trình bày trong bảng 14-1. Liên kết C –X là liên kết phân cực vì vậy hợp chất halogen có momen luồng cực (μ)

Bảng 14.1: Momen luồng cực và độ dài liên kết C-X của một vài hợp chất halogen

CH_3X	C---X	Độ dài liên kết d (\AA)	Momen luồng cực μ (D)
CH_3F		1,385	1,82
CH_3Cl		1,784	1,94
CH_3Br		1,929	1,79
CH_3I		2,139	1,64

$$\mu = q.d \quad q = \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

μ là một đại lượng vectơ

q là lực tương tác giữa 2 hạt nhân

e_1, e_2 là điện tích của 2 hạt nhân.

d là độ dài liên kết

r là khoảng cách giữa hai nhân nguyên tử

5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

5.1. Cấu tạo và khả năng phản ứng

Trung tâm phản ứng của các dẫn xuất halogen là liên kết C –X. Độ âm điện của halogen lớn hơn của carbon. Liên kết C –X là liên kết cộng hóa trị phân cực. Đầu âm của liên kết lệch về phía halogen.

Khả năng phản ứng của các dẫn xuất halogen phụ thuộc vào bản chất của halogen.

Khả năng phản ứng tăng theo thứ tự $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$.

Dẫn xuất iod có khả năng phản ứng cao vì độ phân cực của liên kết C –I lớn nhất so với các liên kết C –X khác. Độ phân cực của các liên kết C –X phụ thuộc vào độ âm điện và kích thước của nguyên tử X. Độ âm điện của X càng nhỏ và kích thước nguyên tử X càng lớn thì liên kết C –X càng dễ phân cực.

Bảng 14.2: Tính chất vật lý của một vài hợp chất halogen

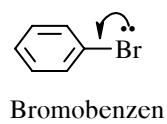
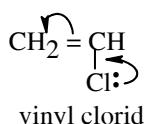
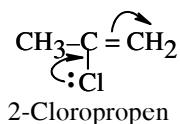
Hợp chất	Công thức cấu tạo	Nhiệt độ chảy	Nhiệt độ sôi
Fluorometan	CH ₃ F	-141,8	-78,5
Clorometan	CH ₃ Cl	-97,7	-23,7
Bromometan	CH ₃ Br	-93,7	3,6
Iodometan	CH ₃ I	-66,5	42,5
Cloroctan	CH ₃ CH ₂ Cl	-138,7	12,3
1-Cloropropan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	-122,8	47,2
2-Cloropropan	CH ₃ CHClCH ₃	-117,0	35,4
Vinylclorid	CH ₂ =CHCl	-159,7	-13,8
Allylclorid	CH ₂ =CHCH ₂ Cl	-136,4	44,6
Methylenclorid	CH ₂ Cl ₂	-96,8	40,2
Cloroform	CHCl ₃	-63,5	61,2
Carbontetraclorid	CCl ₄	-22,9	76,7
Fluorobenzen	C ₆ H ₅ -F	-41,9	84,7
Clorobenzen	C ₆ H ₅ -Cl	-45,2	131,7
Bromobenzen	C ₆ H ₅ -Br	-30,6	156,5
Iodobenzen	C ₆ H ₅ -I	-31,3	188,5
Benzylclorid	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl	-41,1	179,3
Benzalclorid	C ₆ H ₅ -CHCl ₂	-16,4	205,2
Benzotrichlorid	C ₆ H ₅ -CCl ₃	-4,8	220,8

Khả năng phản ứng của dẫn xuất halogen còn phụ thuộc vào đặc điểm của gốc hydrocarbon liên kết với halogen. Có thể chia thành 3 loại dẫn xuất halogen theo khả năng phản ứng:

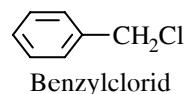
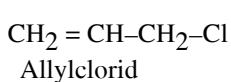
- Khả năng phản ứng bình thường là các dẫn xuất alkyl và cycloalkyl halogenid.



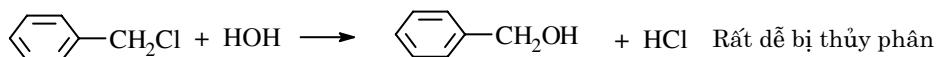
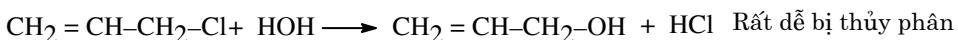
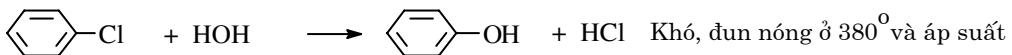
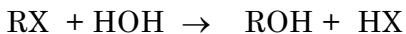
- Khả năng phản ứng thấp là các dẫn xuất chứa các gốc hydrocarbon chưa no và gốc hydrocarbon thơm, trong đó nguyên tử halogen X liên kết trực tiếp với carbon có liên kết đôi hoặc nhân thơm. Nguyên nhân khả năng phản ứng thấp là do cặp điện tử p trên halogen đã liên hợp với gốc hydrocarbon.



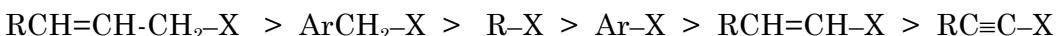
- Khả năng phản ứng cao là hợp chất có cấu tạo allylic.



Sự khác nhau của 3 loại hợp chất trên được căn cứ vào phản ứng thủy phân:



Khả năng phản ứng giảm dần theo cấu trúc của gốc R như sau:

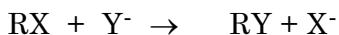


5.2. Phản ứng thế ái nhân

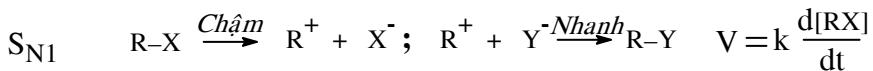
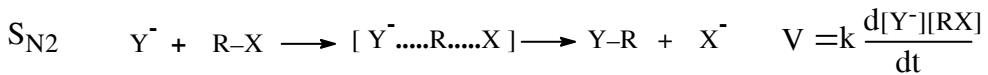
Các dẫn xuất halogen tham gia nhiều loại phản ứng thế khác nhau như phản ứng thủy phân, thế amin, tạo ether....

5.2.1. Phản ứng thế ái nhân của hợp chất alkyl halogenid

Phản ứng thế xảy ra giữa alkyl halogenid RX và tác nhân ái nhân Y⁻ theo sơ đồ:



Tùy thuộc vào cấu tạo của dẫn xuất halogen, tác nhân ái nhân, dung môi phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế lưỡng phân tử S_{N2} hoặc đơn phân tử S_{N1}.

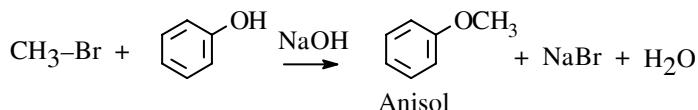


Bằng phản ứng thế ái nhân, từ hợp chất halogen tạo ra nhiều hợp chất có các nhóm chức khác nhau.

Phản ứng thế của hợp chất alkylhalogenid

Amin bậc 1	$\text{RNH}_2 + \text{HX} \xrightarrow{\text{NH}_3^-}$		
Amin bậc 2	$\text{RNHR}' + \text{HX} \xrightarrow{\text{R}'\text{NH}_2^-}$		
Amin bậc 3	$\text{RNHR}'_2 + \text{HX} \xrightarrow{\text{R}'_2\text{NH}^-}$		
Nitril	$\text{RCN} + \text{X}^- \xleftarrow{\text{CN}^-}$		
Alkyn	$\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR} + \text{X}^- \xleftarrow{\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}^-}$		
Alkan	$\text{R}-\text{R}' + \text{MX} \xleftarrow{\text{R}'\text{M}^-}$		
Nitroalkan	$\text{RNO}_2 + \text{X}^- \xleftarrow{\text{NO}_2^-}$		
Esteralkyl malonat	$\text{RCH}(\text{COOR}')_2 + \text{X}^- \xleftarrow[\text{R}'\text{OOC}^-]{\text{CH}^{\cdot\cdot}}$		
	$\text{R}-\text{X}$		
	$\text{HO}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{ROH}$	Alcol	
	$\text{R}'\text{O}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{ROR}'$	Ether	
	$\text{R}'\text{COO}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{R}'\text{COOR}$	Ester	
	$\text{HS}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{RSH}$	Thioalcol	
	$\text{R}'\text{S}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{RSR}'$	Thioether	
	$\text{HOO}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{ROOH}$	Hydroperocyd	
	$\text{R}'\text{OO}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{ROOR}'$	Perocyd	
	$\text{SCN}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{R-SCN} + \text{R-NCS}$	Thiocianat Isothiocianat	

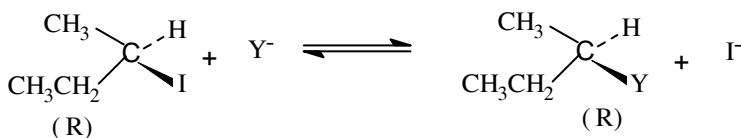
Dẫn xuất halogen tác dụng với các alcolat hay phenol trong môi trường kiềm tạo thành ether ROR' hoặc ArOR' (phản ứng Williamson).



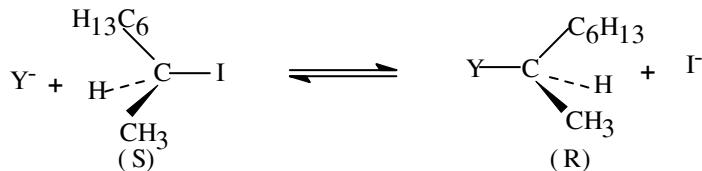
- Hóa lập thế của phản ứng thế ái nhân

Nếu hợp chất halogen có carbon bất đối xứng thì tùy thuộc hướng tấn công của tác nhân ái nhân mà carbon bất đối xứng có thay đổi cấu hình hay không.

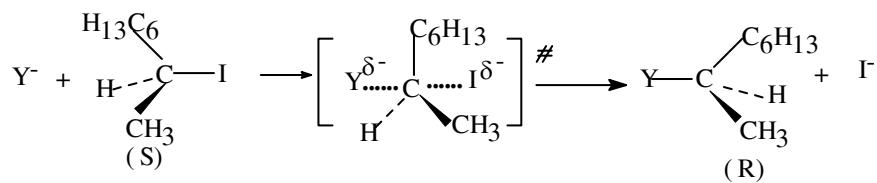
Nếu hướng tấn công của Y^- cùng hướng đi ra của X^- thì không có sự thay đổi cấu hình



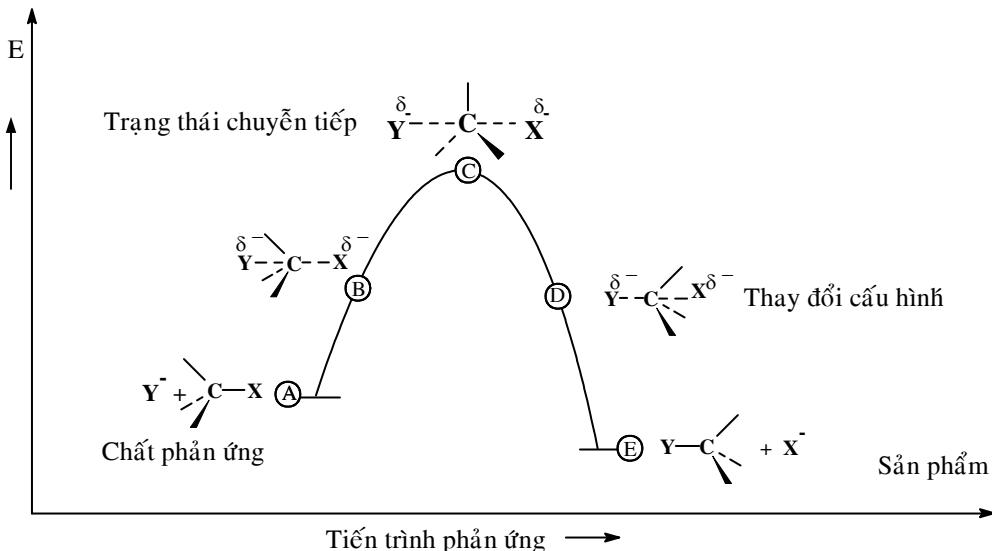
Nếu hướng tấn công của Y^- đi vào từ phía sau hướng đi ra của X^- thì có sự thay đổi cấu hình xảy ra.



Sự thay đổi của cấu hình carbon qua giai đoạn trạng thái chuyển tiếp (phức hoạt động).

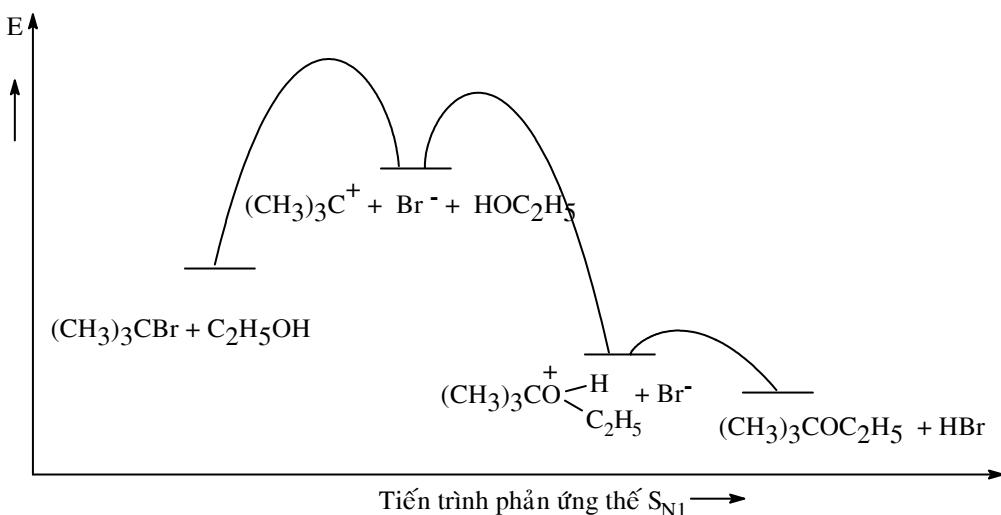


Minh họa các trạng thái có thể có trong quá trình phản ứng S_{N2} qua hình 14.1

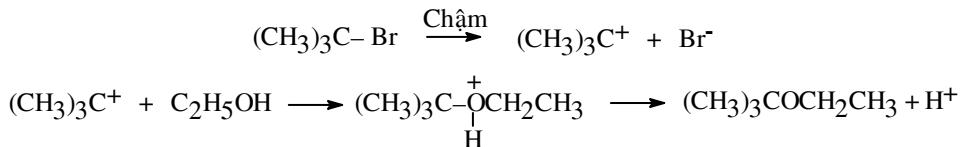


Hình 14.1: Các trạng thái năng lượng ứng với cơ chế phản ứng S_{N2}

Vì vậy các hợp chất tạo thành từ dẫn xuất halogen quang hoạt có thể là quang hoạt với sự thay đổi cấu hình (thế S_{N2}) hoặc một hỗn hợp racemic (thế S_{N1}). Phản ứng giữa tert - butylbromid với alcol ethylic tạo ether tert - butylethyl ($(CH_3)_3COC_2H_5$) là phản ứng thế ái nhân theo cơ chế S_{N1} . Phản ứng qua giai đoạn tạo carbocation (hình 14-2).



Hình 14.2: Các trạng thái năng lượng ứng với cơ chế phản ứng S_{N1}

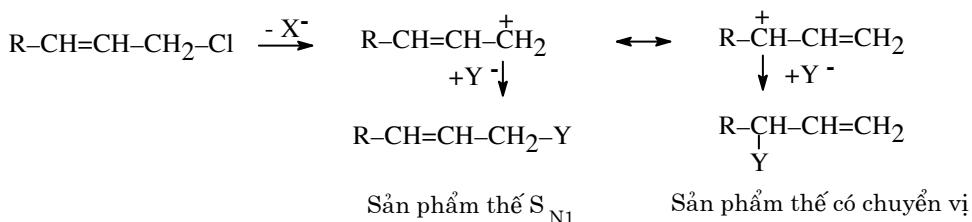


Giản đồ minh họa tiến trình phản ứng thế S_{N1} ứng với các trạng thái năng lượng và sự hình thành carbocation.

Carbocation $(CH_3)_3C^+$ có cấu tạo phẳng. Nếu dẫn xuất halogen bậc 3 có tính quang hoạt thì carbocation tạo thành bị alcol tấn công vào từ 2 phía của mặt phẳng với xác suất như nhau, kết quả là thu được một racemic không quang hoạt.

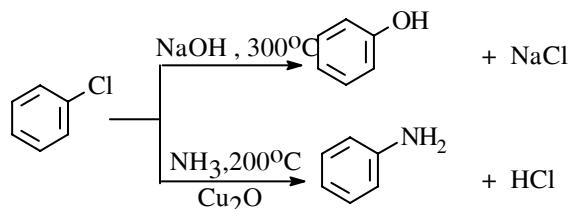
5.2.2. Phản ứng thế ái nhân của hợp chất allylhalogenid

Ngoài sản phẩm thế ái nhân còn có sản phẩm thế do chuyển vị allylic.

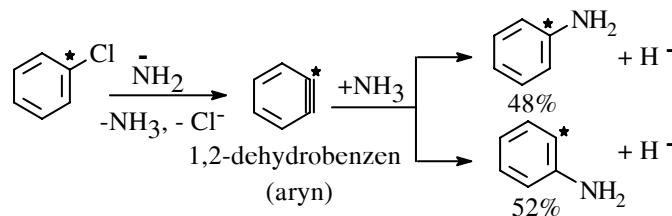


5.2.3. Phản ứng thế ái nhân của hợp chất halogenoaren

Sự thế xảy ra khó khăn, đòi hỏi nhiệt độ cao và áp suất.



Nếu trên nhân thơm có nhóm hút điện tử thì phản ứng xảy ra dễ dàng hơn. Phản ứng thế giữa clorobenzen và NH_3 xảy ra theo cơ chế "tách -cộng" hoặc "cơ chế aryn"



Phản ứng thế loại này cũng xảy ra đối với các tác nhân ái nhau là cyanid CN^-



5.2.4. Ảnh hưởng của cơ chất và dung môi lên phản ứng ái nhân.

Cấu tạo gốc alkyl và dung môi có ảnh hưởng đến tốc độ và cơ chế của phản ứng thế ái nhân. Ảnh hưởng sự phân nhánh của mạch carbon lên tốc độ phản ứng S_{N2} trình bày trong bảng 14.3:

Alkyl halogenid	Tốc độ tương đối
CH_3^-	30,00
CH_3CH_2^-	1,00
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$	0,02
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	≈ 0

Tốc độ S_{N2} Methyl > gốc bậc nhất > gốc bậc 2 >> gốc bậc 3

Tốc độ S_{N1} Methyl < gốc bậc nhất < gốc bậc 2 < gốc bậc 3

Dung môi phân cực thuận lợi cho phản ứng thế ái nhân theo cơ chế S_{N1}

Dung môi ít phân cực thuận lợi cho phản ứng thế ái nhân theo cơ chế S_{N2} .

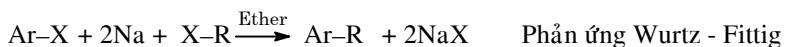
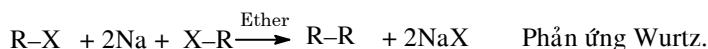
Phản ứng thế ái nhân của hợp chất halogen bị cạnh tranh bởi phản ứng tách loại.

5.3. Phản ứng tách loại (Xem phần điều chế alken)

5.4. Phản ứng với kim loại

5.4.1. Tác dụng với natri

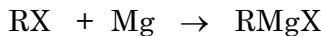
Các dẫn xuất halogen mạch thẳng cũng như vòng thơm đều tác dụng với natri kim loại tạo thành hydrocarbon (phản ứng Wurtz và Wurtz - Fittig).



Phản ứng này cho phép điều chế những hydrocarbon có số lượng carbon tùy ý.

5.4.2. Dẫn xuất halogen tác dụng với nhiều kim loại hoạt động khác

Dẫn xuất halogen tác dụng với kim loại tạo thành hợp chất cơ kim có nhiều ứng dụng về thực tế cũng như lý thuyết. Đặc biệt là phản ứng của hợp chất halogen với magnesi tạo thuốc thử Grignard (xem phần hợp chất cơ kim).

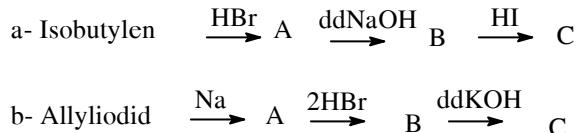


BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo các chất có tên gọi sau đây:

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| a. 1,2- Diclobutan; | b- 1-Cloro- 2-bromo-3-methylpenten; |
| c. 3-Cloro-4,4-dimethylpentyn | d- Propylbromid; |

- e. Isohexylchlorid; f- Vinylfluorid;
g. Allylbromid; h- Ethylenchlorid
i. Tetrachloroethylen; j- Trimethylenclorobromid;
k. Benzyldienbromid; l- Methylenbromid
2. Trình bày phương pháp điều chế các chất sau:
a. 2,2-Diclorobutan từ 2,3-diclorobutan; b- sec- Butylbromid từ butylbromid.
c. 2,2-Diclopropan từ aceton; d- Benzalchlorid từ aldehyd benzoic.
e. Acid 4-cloro-3-nitrobenzensulfonic từ benzen; g- Acid 4-nitrobenzoic từtoluen.
3. Trong các hợp chất sau đây: ethylchlorid, vinylchlorid, allylchlorid thì liên kết C –Cl của chất nào bền vững hơn trong phản ứng thuỷ phân? Sắp xếp theo thứ tự tăng dần và giải thích. Phản ứng xảy ra theo cơ chế nào ?
4. Hãy viết phản ứng của các hợp chất dưới đây với methylat natri:
a. 2-Bromopentan; b- 1-Bromo-4-methylbutan; c- 3-Bromo-2-methyl-2-penten;
d. 1-Bromo-3-methyl-2-butene; e- Isopropyliodide.
5. Viết các phản ứng tạo các chất trung gian và chất cuối trong các sơ đồ phản ứng



6. Viết phản ứng của *cis*-1-iodo-4-methylcyclohexan với ion iodid. Giải thích cơ chế.

Chương 15

HỢP CHẤT CƠ KIM

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Đọc được tên theo danh pháp các loại hợp chất cơ kim.
- Trình bày được hóa tính của hợp chất cơ Magnesi (thuốc thử Grignard).
- Nêu được ứng dụng của các hợp chất cơ kim trong tổng hợp hữu cơ.

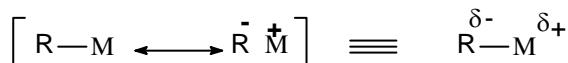
NỘI DUNG

Hợp chất cơ kim là những chất hữu cơ có nguyên tử kim loại liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon trong gốc hydrocarbon. Khác với các chất vô cơ, hợp chất cơ kim ở dạng khí, dạng lỏng hoặc dạng rắn có nhiệt độ nóng chảy thấp. Hợp chất cơ kim tan được trong dung môi ít phân cực như hydrocarbon và ether.

1. CẤU TẠO

Liên kết C - M có tính chất ion. M là kim loại

- Các kim loại (trong trường hợp này) thiếu điện tử.

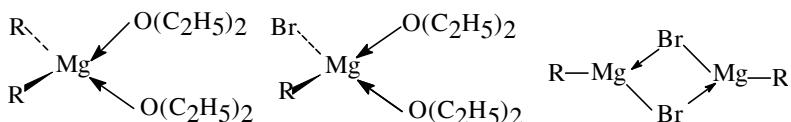


- Tùy thuộc hóa trị của kim loại hợp chất cơ kim có các loại:



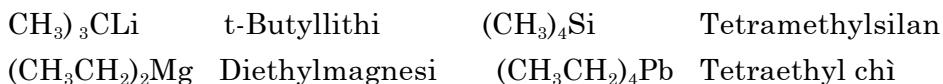
- Hợp chất Grignard (thuốc thử Grignard): $RMgX$ ($X = Cl, Br$).

Trong dung môi ether hợp chất dialkyl magnesi tạo liên kết phối trí với 2 nguyên tử oxy của ether. Trong dung dịch ether loãng (0,1M), thuốc thử Grignard tồn tại dạng monomer. Magnesi phối trí với 2 phân tử dung môi ether. Trong dung dịch đậm đặc hơn (0,5-1M) thuốc thử Grignard tồn tại ở dạng dimmer.



2. DANH PHÁP

2.1. Tên gốc hữu cơ + Tên kim loại



$(CH_3CH_2)_3B$	Triethylboran	$(CH_3)_3Al$	Trimethyl nhôm
CH_3Cu	Methyldồng	$(CH_3)_2Hg$	Dimethyl thủy ngân

Chú ý: Các hợp chất của bo, thiếc, silic gọi tên theo dẫn xuất hydrid của chúng

BH_3 boran ; SnH_4 Stannan ; SiH_4 Silan

2.2. Đọc tên như muối vô cơ

Hóa trị của kim loại không sử dụng hết để liên kết với gốc hữu cơ mà liên kết với các nguyên tố khác. Hợp chất loại này xem như muối vô cơ có gốc hữu cơ.

CH_3CH_2MgBr	Ethyl magnesi bromid
CH_3HgCl	Methyl thuỷ ngân clorid
$CH_3CH_2AlCl_2$	Ethyl nhôm diclorid

3. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Bảng 15.1: Tính chất lý học của một số hợp chất cơ kim

Hợp chất	t°C	t°s	Hợp chất	t°C	t°s
CH_3CH_2Li	95	95,0	$(CH_3CH_2)_2Hg$	-	159
$(CH_3)_2Mg$	240	-	CH_3CH_2HgI	186,0	-
$(CH_3)_3Al$	0	130,0	CH_3CH_2HgCl	193,0	40**
CH_3AlCl_2	73	97-100*	$(CH_3)_3Ga$	-19,0	56
$(CH_3)_4Si$	-	26,5	$(CH_3)_3In$	89,0	89**
$(CH_3CH_2)_4Si$	-	153,0	$(CH_3)_3Te$	38,5	147
$(CH_3)_2Zn$	-42	46,0	$(CH_3)_4Ge$	-88,0	43
$(CH_3)_2Cd$	-4,5	106,0	$(CH_3)_4Sn$	-55,0	78
$(CH_3)_2Hg$	-	96,0	$(CH_3)_4Pb$	-27,5	110

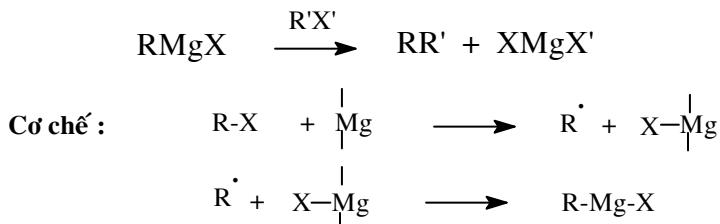
t°C = nhiệt độ nóng chảy; t°s = nhiệt độ sôi; * mmHg ; ** thăng hoa

4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CÁC HỢP CHẤT CƠ KIM

4.1. Phản ứng giữa alkyl halogenid với kim loại

Trong phòng thí nghiệm sử dụng để điều chế hợp chất cơ lithi và cơ magnesi.

Dung môi là ether hoặc hydrocarbon

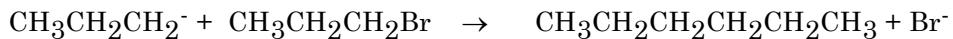
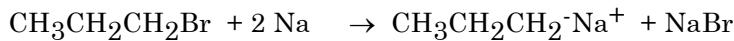


Trong phòng thí nghiệm, thường sử dụng alkylbromid. Điều chế hợp chất cơ lithi.

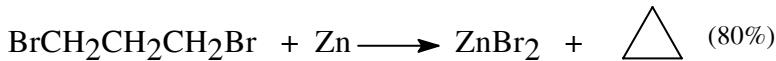
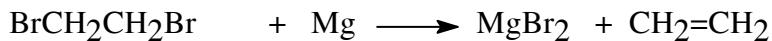
Hợp chất cơ Na, K không điều chế theo phương pháp này vì có phản ứng Wurtz:



Cơ chế:

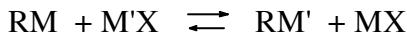


Phản ứng của hợp chất alkyldihalogenid với Zn hoặc Mg thường tạo hợp chất chưa no hoặc hợp chất vòng



4.2. Phản ứng của hợp chất cơ kim với muối

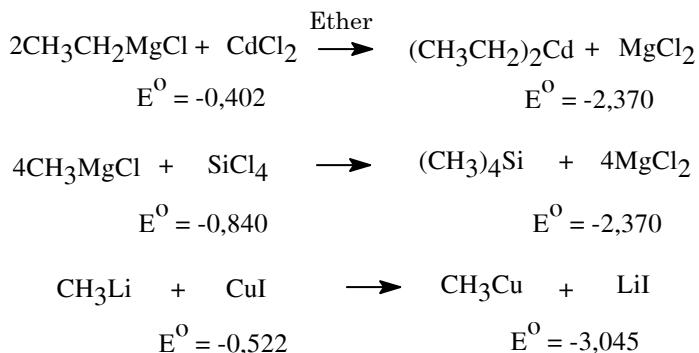
Tạo hợp chất cơ kim mới và muối mới



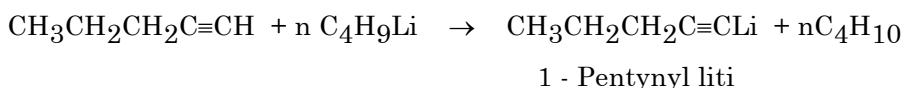
- Phản ứng xảy ra theo chiều tùy thuộc thế khử của 2 ion kim loại

Bảng 15.2: Thế khử tiêu chuẩn

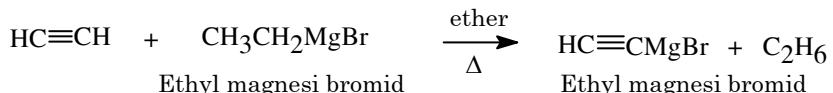
Phản ứng	E _o , vol
Li ⁺ + e ⁻ = Li	- 3,045
Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	- 2,370
Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	- 1,660
Si ⁴⁺ + 4e ⁻ = Si	- 0,840
Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	- 0,763
Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	- 0,402
H ⁺ + e ⁻ = 1/2H ₂	0,000
Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ = Sn	0,014
Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	0,522
Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	0,854



4.3. Thay kim loại vào liên kết C -H



- *Phản ứng acid-base*: Pentyn là acid; n-Butyl lithi là base phản ứng chuyển dịch về phía phải. Chứng tỏ 1-pentyn có tính acid mạnh hơn n-butanol. Đây là phương pháp chung để thay đổi liên kết C-H thành C-M (M là kim loại). Thuốc thử Grignard được sử dụng để thay kim loại vào alkyn.

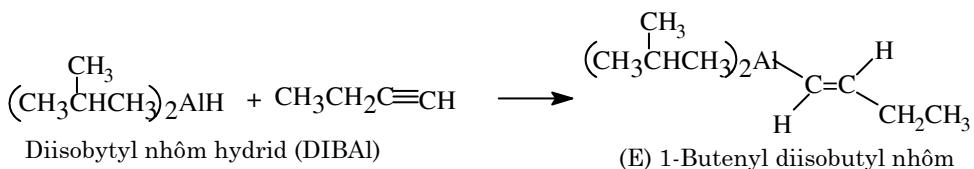


4.4. Phương pháp điều chế đặc thù

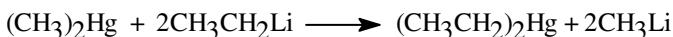
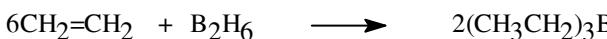
Hợp chất cơ kim có thể điều chế bằng cách cộng hợp vào alken hay alkyn.

- *Hydrurboran hóa*

$$6\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{B}$$
 - *Công hợp một liên kết Al -H với alkyn.*



Hợp chất cơ kim tác dụng với kim loại tự do có thể tạo thành 2 hợp chất cơ kim.



5. CÁC PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT CƠ KIM

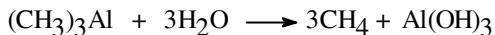
5.1. Tác dụng với hợp chất có hydro linh động

Hợp chất cơ kim tác dung với những hợp chất có hydro linh động tao hydrocarbon.

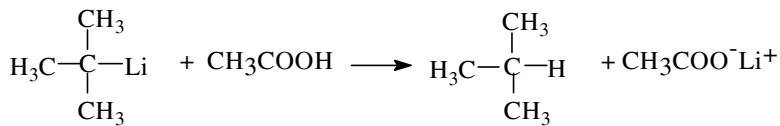
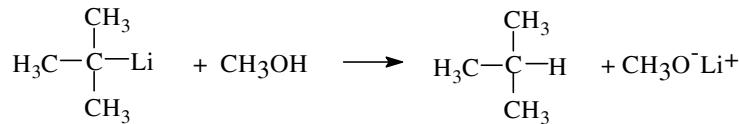
Trong hợp chất cơ kim, kim loại có điện tích dương

Rất dễ tác dụng với hợp chất có hydro linh động

- *Thủy phân*



- *Phản ứng với alcol và acid carboxylic*

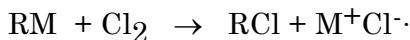
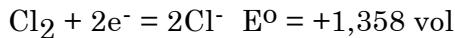


- *Phản ứng với thiol và amin RSH, RNH₂*

Không thể tạo được thuốc thử Grignard từ hợp chất alkyl halogenid có chứa chức hydroxy hoặc chức acid (vì có hydro linh động)

5.2. Phản ứng với halogen

Hợp chất cơ kim tác dụng rất mạnh với clor và brom

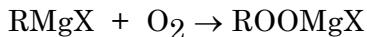


Phản ứng ít dùng để tổng hợp alkylhalogenid RX. (Vì điều chế RM từ RX).

5.3. Phản ứng với oxy

Hợp chất cơ kim rất nhạy cảm với oxy. Có thể bốc cháy trong không khí. Các phản ứng của hợp chất cơ kim thường tiến hành trong môi trường trơ (khí nitơ, khí argon).

Oxy hóa thuốc thử Grignard là phương pháp điều chế alcol.

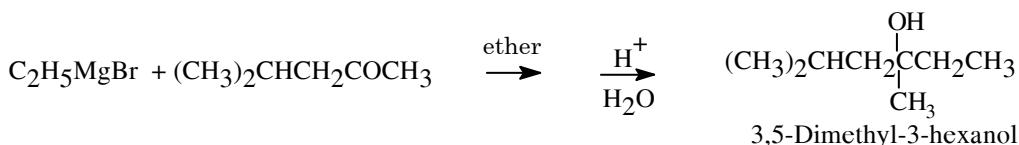
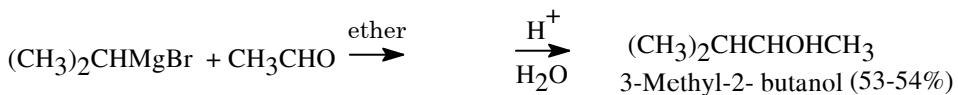
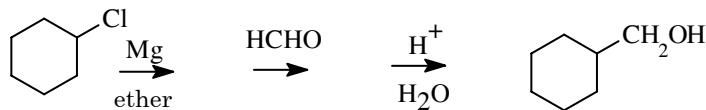


Phản ứng oxy hóa cạnh tranh với phản ứng tạo thuốc thử Grignard.

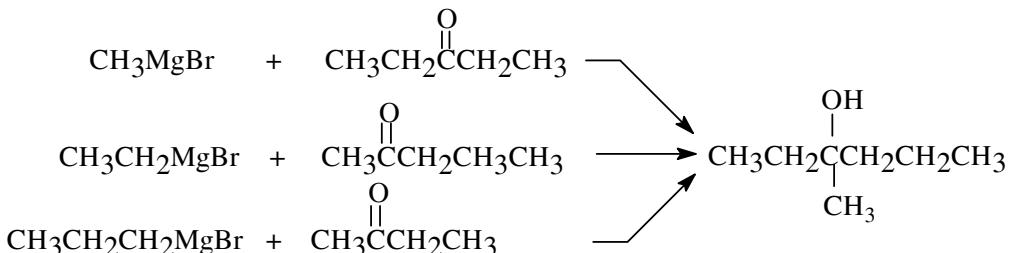
Việc điều chế thuốc thử Grignard thường tiến hành trong môi trường khí trơ.

5.4. Phản ứng với hợp chất carbonyl, dioxydcarbon và epoxyd

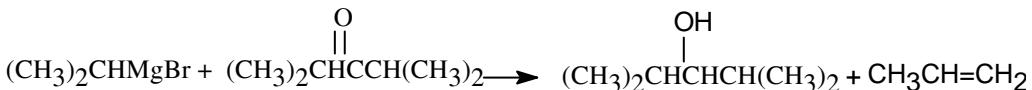
Liên kết C -M phân cực có dạng C⁻ - M⁺ nên có khả năng phản ứng cao với carbon tích điện dương của nhóm carbonyl trong aldehyd và ceton.



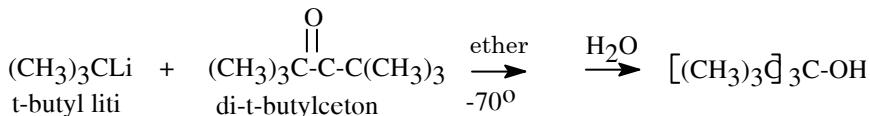
Ứng dụng để điều chế alcol bậc 1, bậc 2, bậc 3. Phản ứng của thuốc thử Grignard với aldehyd formic tạo alcol bậc 1; với aldehyd tạo alcol bậc 2 và với ceton tạo alcol bậc 3.



- Các phản ứng phụ:



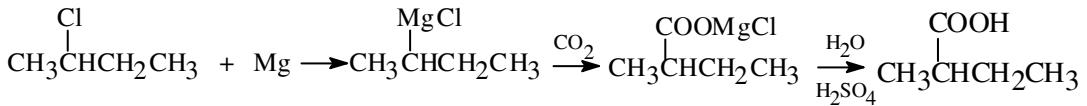
Hợp chất cơ lithi được sử dụng nhiều hơn thuốc thử Grignard vì nó hoạt động hơn và phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp. Phản ứng khử và sự enol hóa xảy ra có tầm quan trọng.



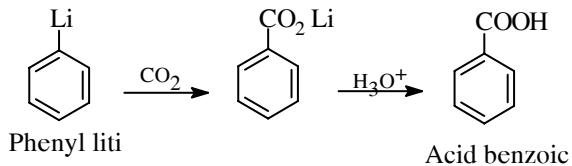
Sự cộng hợp các muối natri hoặc lithi của alkyn với aldehyd hoặc ceton.



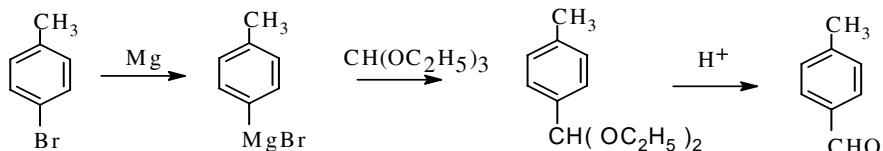
Thuốc thử Grignard tác dụng dễ dàng với carbondioxyd. Sản phẩm trung gian của phản ứng là muối magnesi của acid carboxylic. Muối này tác dụng với acid vô cơ loãng tạo thành acid carboxylic. Đây là phương pháp điều chế acid carboxylic từ các alkyl halogenur.



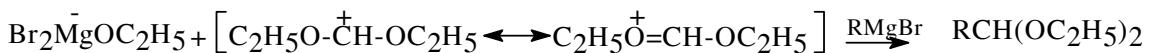
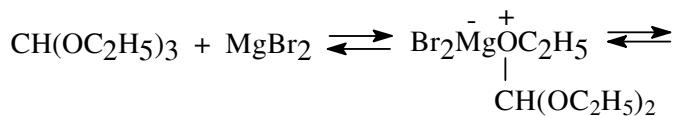
Phản ứng xảy ra giữa carbon dioxyd và hợp chất cơ lithi.



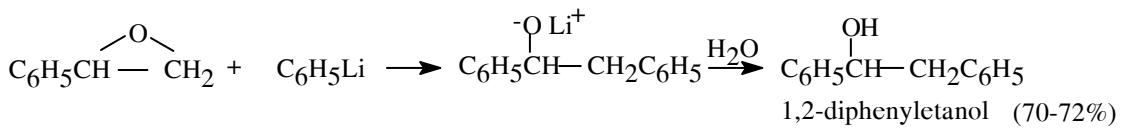
Thuốc thử Grignard tác dụng với ethyl ortoformiat tạo acetal. Thủy phân acetal tạo aldehyd.



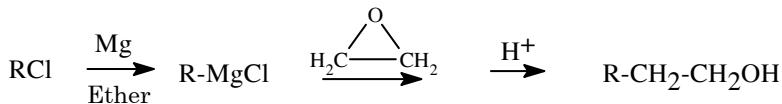
Cơ chế:



- Phản ứng giữa hợp chất cơ lithi và epoxyd xảy ra theo cơ chế S_{N2}

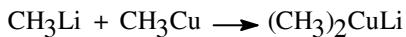


- Ứng dụng để tăng 2 nguyên tử carbon trên mạch carbon:

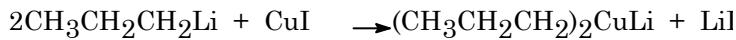


5.5. Phản ứng với các hợp chất cơ kim khác

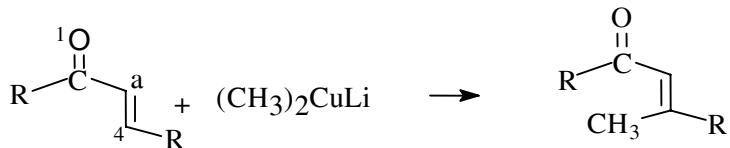
Phản ứng với hợp chất cơ kim tạo ra một hợp phức cơ kim khác có nhiều ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ



- Có thể tạo hợp phức cơ kim bằng phản ứng



- Ứng dụng: Sự cộng hợp 1 – 4 vào các nguyên tử α - ethylenic



BÀI TẬP

- Trình bày cấu tạo của hợp chất cơ kim.
- Hợp chất cơ kim có các loại phản ứng nào? Cho ví dụ.

Chương 16

ALCOL

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Đọc được tên các alcol theo danh pháp IUPAC và tên thông thường.
- Trình bày được hóa tính của alcol và polyalcol.
- Viết được sơ đồ chuyển hóa tổng hợp các alcol.

NỘI DUNG

Alcol là những hợp chất có nhóm hydroxyl - OH gắn trực tiếp với nguyên tử carbon trạng thái lai hóa sp^3 của gốc hydrocarbon. Có nhiều loại alcol khác nhau:

- Alcol no, alcol chưa no, alcol vòng, alcol thơm.
- Monoalcol và polyalcol.

Công thức tổng quát của alcol: $C_nH_{2n+2-2k-m}(OH)_m$; $n \geq 1; k \geq 0; m \geq 1$

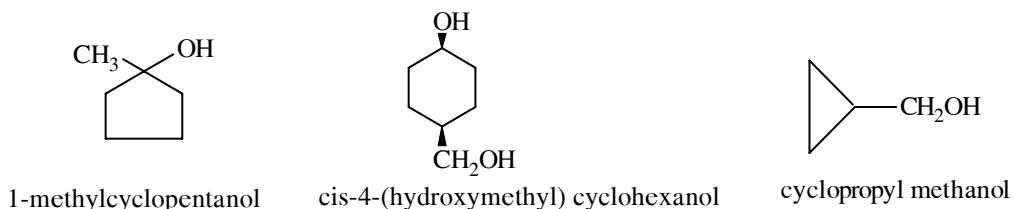
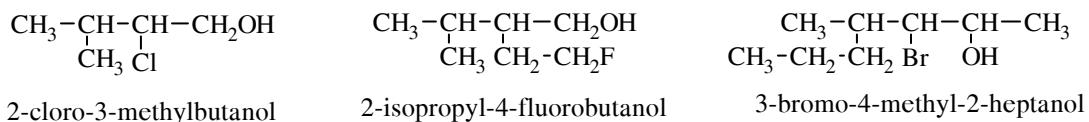
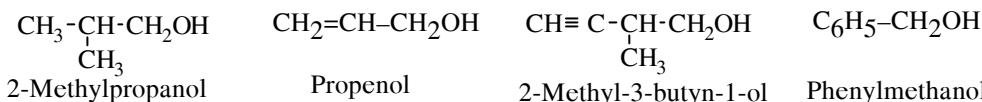
1. MONOALCOL

1.1. Danh pháp

1.1.1. Danh pháp IUPAC

Alcol có tiếp vĩ ngữ là ol. Chọn mạch chính là mạch carbon dài nhất chứa nhóm chức OH. Đánh số sao cho chức alcol có số bé nhất.

Vị trí và tên nhóm thế + Vị trí của OH + tên hydrocarbon tương ứng + ol



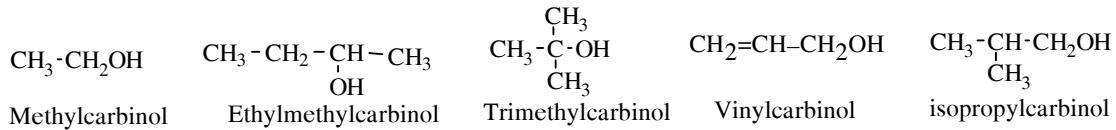
1.1.2. Danh pháp thông thường

Gọi tên gốc hydrocarbon tương ứng và thêm tiếp vĩ ngữ **ic**

CH ₃ OH	Alcol methylic	CH ₂ =CHCH ₂ OH	Alcol allylic
CH ₃ CH ₂ OH	Alcol ethylic	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Alcol benzylic
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Alcol butylic	(CH ₃) ₃ C-OH	Alcol tert-butylic

1.1.3. Danh pháp carbinol

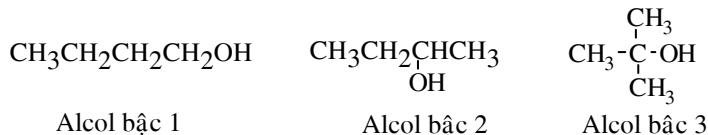
Alcol methylic được gọi là **carbinol**. Các alcol đơn giản khác được xem là dẫn xuất thê hydro của carbinol.



Danh pháp này chỉ gọi các alcol đơn giản.

1.1.4. Bậc alcol

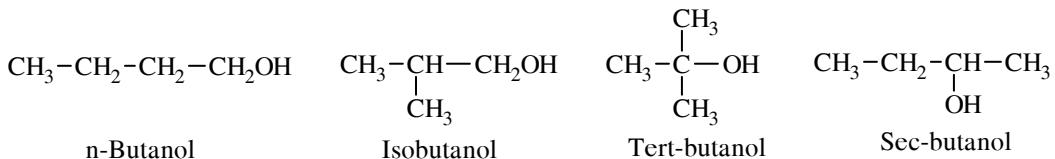
Chức alcol OH liên kết với carbon có bậc khác nhau ta được alcol bậc 1, alcol bậc 2, alcol bậc 3.



1.2. Đồng phân

Đồng phân do mạch carbon và do vị trí nhóm OH

Phân tử alcol C₄H₉OH có các đồng phân.



Phụ thuộc cấu tạo của alcol có thể có đồng phân quang học.

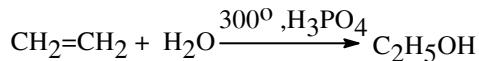
1.3. Phương pháp điều chế alcol

Có nhiều phương pháp điều chế alcol xuất phát từ tính chất hóa học của các hợp chất tương ứng.

1.3.1. Từ alken

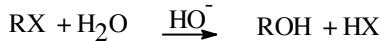
Hydrat hóa alken (xem phần alken).

Trong công nghiệp alcol ethylic được sản xuất theo phương pháp hydrat hóa ethylen.



Các alcol isopropylic, alcol tert-butylic cũng được điều chế bằng phương pháp hydrat hóa các alken tương ứng.

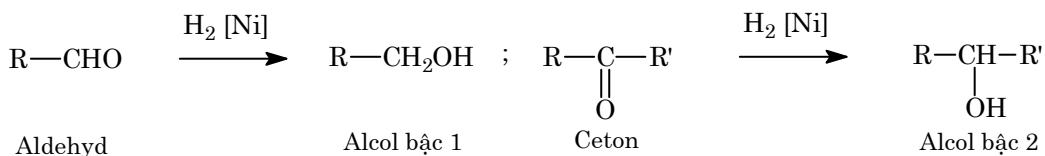
1.3.2. Thủy phân dẫn xuất halogen (xem phần dẫn xuất halogen).



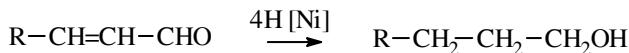
1.3.3. Khử hóa các hợp chất aldehyd, ceton

Khử hóa hợp chất carbonyl tạo thành alcol bằng các phương pháp khác nhau.

- Hydro hóa hợp chất carbonyl có xúc tác

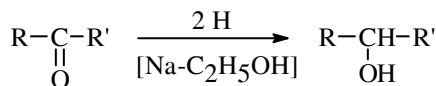


Nếu hợp chất carbonyl chưa no thì nối đôi cũng bị hydro hóa.

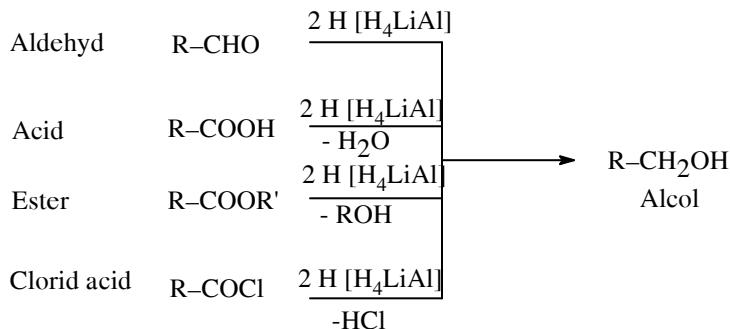


- Khử hóa bằng natri trong alcol

Aldehyd, ceton bị khử thành alcol bậc 1 và bậc 2.



- Khử hóa bằng các hydrid kim loại $\text{AlLiH}_4, \text{NaBH}_4$



Khử hóa bằng lithi nhôm hydrid tiến hành trong dung môi ether. Các aldehyd, ceton, acid, ester và clorid acid đều bị khử hóa để tạo alcol. Trong trường hợp này nếu hợp chất chưa no thì nối đôi C=C không bị khử hóa.

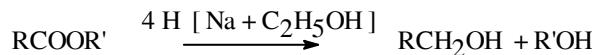


Natri bo hydrid NaBH_4 là tác nhân khử hóa có tính chất chọn lọc. Chỉ có aldehyd, ceton và halogenid acid bị khử bằng natri bo hydrid. Natri bo hydrid không tan trong ether, tan trong alcol methylic và ethylic.

1.3.4. Khử hóa ester của acid carboxylic

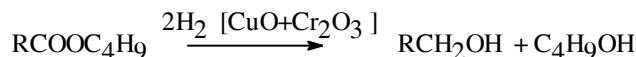
- Khử hóa theo Buve - Blanc

Chất khử là natri và alcol ethylic.



- Hydro hóa ester có xúc tác

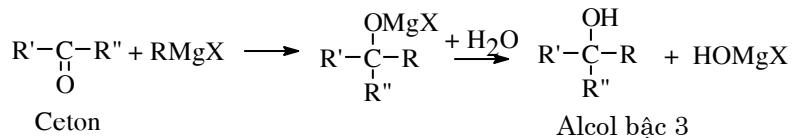
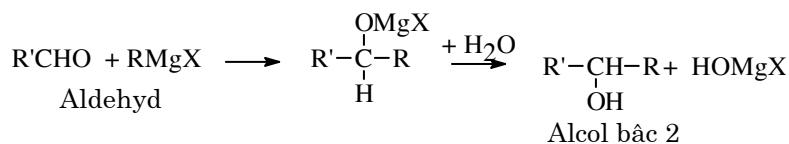
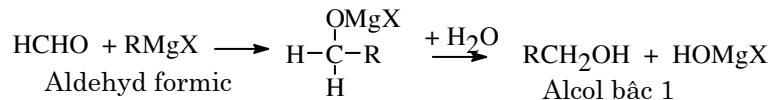
Có thể khử hóa ester bằng hydro có xúc tác là hỗn hợp đồng oxyd (CuO) và crom oxyd (Cr_2O_3).



1.3.5. Từ hợp chất cơ magnesi RMgX (xem phần hợp chất cơ kim).

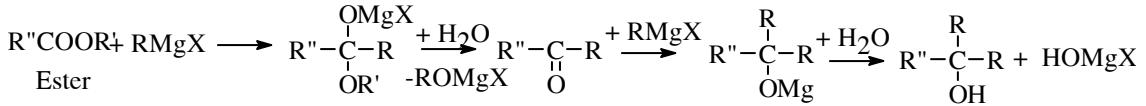
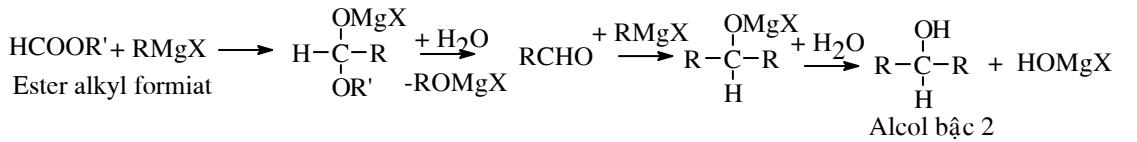
Hợp chất cơ magnesi tác dụng với aldehyd, ceton và ester thì tạo thành các alcol bậc 1, bậc 2 hoặc bậc 3.

- Với aldehyd, ceton



- Với ester

Ester của acid formic tác dụng với thuốc thử Grignard tạo alcol bậc 1. Ester của những acid khác tác dụng với thuốc thử Grignard tạo ceton. Ceton tạo thành lại tiếp tục tác dụng với phân tử thuốc thử Grignard thu được alcol bậc ba.



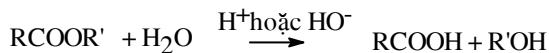
1.3.6. Oxy hóa hợp chất cơ magnesi

Oxy hóa hợp chất cơ magnesi (thuốc thử Grignard) và sau đó thủy phân.



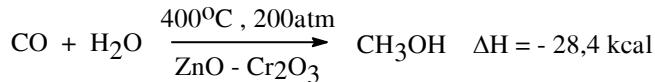
1.3.7. Thủy phân ester

Ester bị thủy phân trong môi trường kiềm hoặc acid tạo alcol



Alcol ethylic, alcol butylic có thể điều chế theo phương pháp lên men.

Trong công nghiệp, sản xuất alcol methylic bằng phản ứng hydrat hóa carbon monoxyd với xúc tác thích hợp và áp suất.

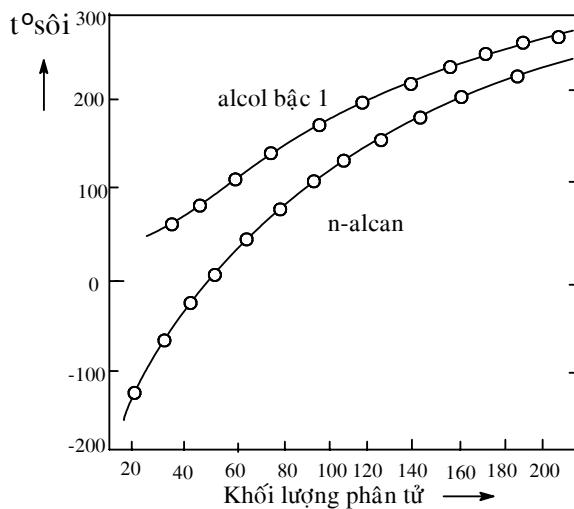


1.4. Tính chất lý học

1.4.1. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy

Các alcol có số carbon thấp ở dạng lỏng, có mùi và vị đặc trưng. Các alcol có số carbon cao ở dạng rắn, không mùi. Nhiệt độ sôi tăng dần theo phân tử lượng.

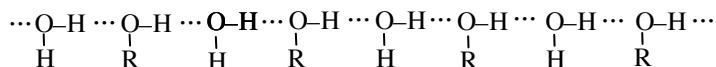
Liên kết hydro ảnh hưởng lớn đến nhiệt độ sôi của alcol. Sự liên quan giữa nhiệt độ sôi của alcol bậc 1 và phân tử lượng trình bày trên hình 16-1



Hình 16.1. Quan hệ giữa nhiệt độ sôi và phân tử lượng của alcol bậc 1

1.4.2. Độ tan của alcol

Methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-2-propanol tan rất nhiều trong nước vì chúng tạo liên kết hydro với nước. Các alcol khác có độ tan trong nước giảm.



Bảng 16.1. Tính chất vật lý của một số alcol

Công thức	Tên thông thường	Tên theo IUPAC	t°chảy	t°sôi
CH ₃ OH	Alcol methyllic	Methanol	-97,1	64,7
CH ₃ CH ₂ OH	Alcol ethylic	Ethanol	-114,5	78,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Alcol propylic	1-Propanol	-126,1	97,2
CH ₃ CHOHCH ₃	Alcol isopropyllic	2-Propanol	-89,5	82,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Alcol butylic	1-Butanol	-89,8	117,2
CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	Alcol sec-butylic	2-Butanol	-114,7	99,5
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	Alcol isobutylic	3-Methyl-1-propanol	-	107,9
(CH ₃) ₃ C-OH	Alcol tert-butylic	2-Methyl-2-propanol	25,5	82,5
CH ₂ =CHCH ₂ OH	Alcol allylic	1-Propenol	-129,0	97,0
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	Alcol benzylic	Phenylmethanol	-15,3	205,4
C ₆ H ₁₁ OH	Alcol cyclohexylic	Cyclohexanol	23,9	161,5

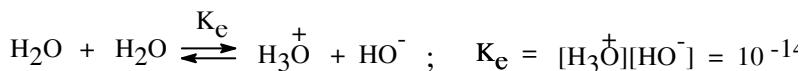
1.4.3. Các đặc trưng về quang phổ hồng ngoại

- Ở trạng thái hơi các alcol không có liên kết hydro, nhóm chức OH tự do có vạch đặc trưng trên quang phổ hồng ngoại ở 3700 cm^{-1} .
- Ở trạng thái dung dịch, vạch đặc trưng của nhóm OH trên quang phổ hồng ngoại có giá trị $3640\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$. Dải hấp thụ đặc trưng của nhóm OH mở rộng ra là do các alcol ở trạng thái dung dịch có liên kết hydro. Liên kết hydro ít tạo thành khi dung dịch alcol càng loãng trong các dung môi không phân cực. Dung dịch alcol càng đậm đặc, liên kết hydro giữa các phân tử alcol càng dễ hình thành.

1.5. Tính chất hóa học

1.5.1. Tính acid-base của alcol

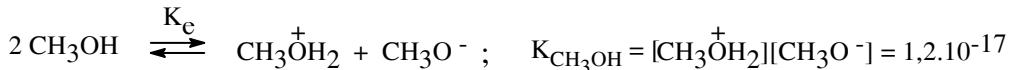
Tính chất quan trọng của nước là tính tự phân ly.



K_e là hằng số tự phân ly của nước $K_e = [\text{H}_3\overset{+}{\text{O}}][\text{HO}^-]$.

Nồng độ của $[\text{H}_3\overset{+}{\text{O}}]$ và $[\text{HO}^-]$ rất thấp và bằng 10^{-7} mol/lít .

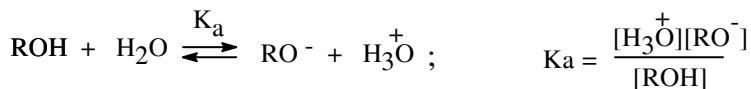
Hằng số tự phân ly của alcol methylic còn thấp hơn của nước.



Các đồng đẳng của alcol methylic giá trị K_e còn thấp hơn.

Tính acid của alcol giảm dần khi số carbon của alcol tăng lên.

Tính acid của alcol trong nước được xác định theo phương trình:

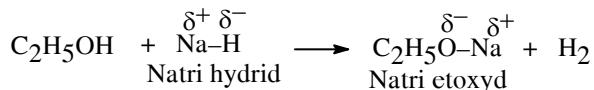
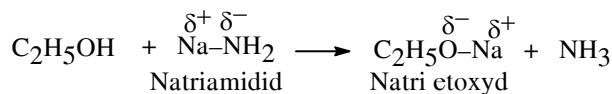
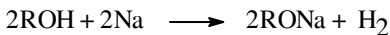


Alcol có tính acid yếu hơn nước.

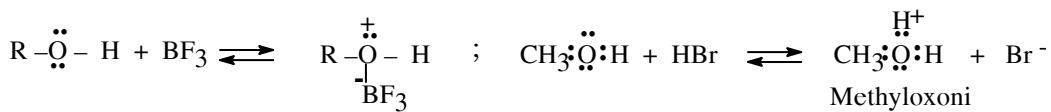
Tính acid: alcol bậc 1 > alcol bậc 2 > alcol bậc 3.

Alcol có tính base mạnh hơn tính base của nước.

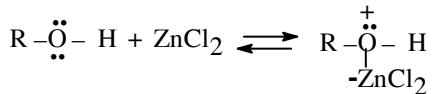
- Các phản ứng thể hiện tính acid của alcol:



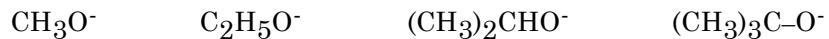
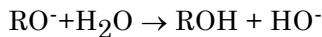
- Các phản ứng thể hiện tính base của alcol:



Tính base của alcol còn thể hiện qua phản ứng với acid Lewis như Bo trifloro BF_3 hoặc kẽm clorid ($ZnCl_2$).



Ion RO^- có tên gọi là alkoxy. Các alkoxy là những base mạnh.



Metoxy Etoxy Isopropoxy t-Butoxy.

Ion methylat Ion ethylat Ion isopropylat Ion t-butylat.

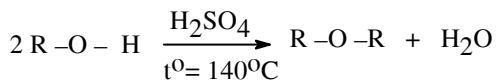
Giá trị pKa của một số alcol và của acid được trình bày trong bảng 16-2

Bảng 16.2. Giá trị pKa của một số alcol và acid

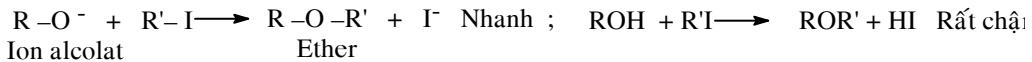
Hợp chất	pKa	Hợp chất	pKa
H_2O	14,0	HCl	-2,2
CH_3OH	15,5	H_2SO_4	-5,0
C_2H_5OH	15,9	H_3PO_4	2,15
$(CH_3)C-OH$	18,0	HF	3,18
$ClCH_2CH_2OH$	14,3	H_2S	6,97
CF_3CH_2OH	12,4	$HOCl$	7,53
C_6H_5OH	10,0	H_2O_2	11,64
CH_3COOH	4,8		

1.5.2. Phản ứng loại nước tạo ether hoặc alken

- Hai phân tử alcol tác dụng với nhau khi có acid mạnh như H_2SO_4 tạo ether.



- Các alcolat RO^- (alkoxy) là những tác nhân ái nhau mạnh tác dụng với alkyl halogenid tạo ether. Alcol tác dụng với alkyl halogenid xảy ra rất chậm.

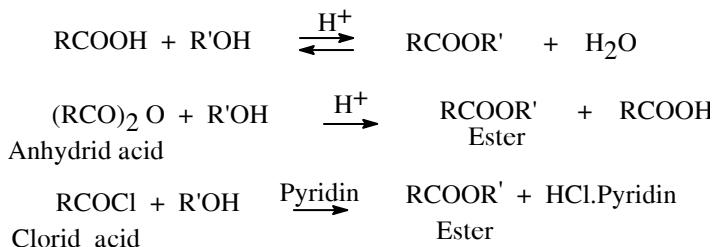


- Các alcol dưới tác dụng của acid sulfuric đậm đặc và nhiệt độ ($>140^{\circ}\text{C}$) tạo alken.



1.5.3. Phản ứng tạo ester

- Alcol tác dụng với acid hữu cơ, anhydrid acid, halogenid acid tạo thành **ester hữu cơ**.



Phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch. Để cho phản ứng chuyển dịch về phía tạo ester người ta thường sử dụng các chất làm giảm nồng độ của nước, acid tạo thành trong phản ứng. Các chất thường sử dụng là acid vô cơ (H_2SO_4 , H_3PO_4 , acid 4-toluensulfonic), các base hữu cơ (pyridin).

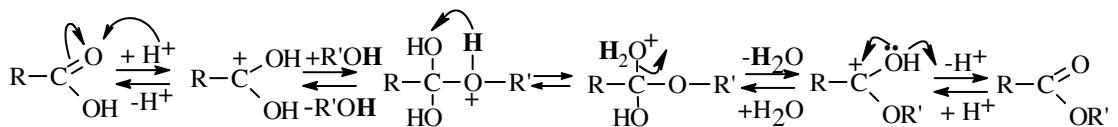
Hằng số cân bằng của phản ứng ester hóa được tính theo công thức:

$$K_{cb} = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}$$

Acid sulfuric đậm đặc trong phản ứng ester hóa đóng vai trò cung cấp proton làm xúc tác đồng thời đóng vai trò hút nước làm giảm nồng độ của nước sinh ra trong quá trình phản ứng. Phản ứng có tốc độ nhanh hơn và chuyển dịch cân bằng về phía tạo ester.

Cơ chế phản ứng ester hóa là cơ chế "cộng - tách" được trình bày theo 2 cách:

- Cơ chế AAc 2*



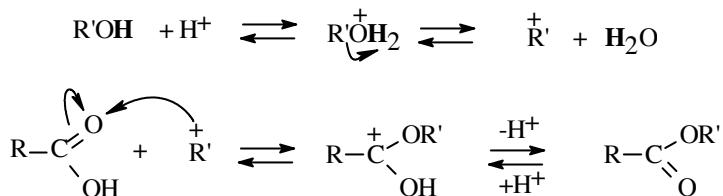
Theo sơ đồ trên thì H_2O sinh ra trong phản ứng do tách hydro H của alcol $\text{R}'\text{OH}$ và nhóm OH của acid. Phản ứng xảy ra theo cách như trên phù hợp với các alcol bậc 1

Theo cơ chế này, nếu acid cố định thì tốc độ phản ứng phụ thuộc vào cấu tạo của alcol. Khả năng phản ứng ester hóa của alcol giảm dần theo thứ tự sau:

Alcol bậc 1 > Alcol bậc 2 > Alcol bậc 3

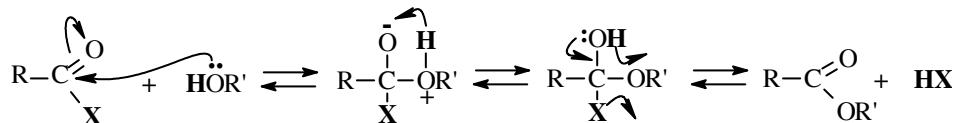
- Cơ chế AAlk 1*

Các alcol bậc 3 xảy ra theo cơ chế như sau:



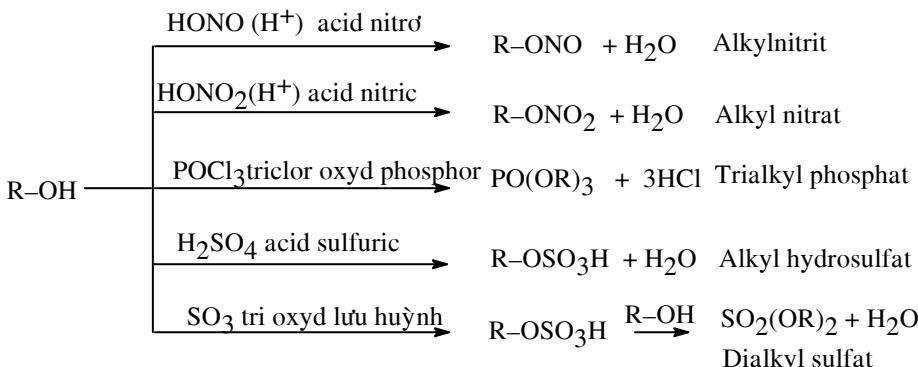
Giai đoạn tạo carbocation R'^+ từ acid liên hợp của alcol $\text{R}'\text{OH}_2^+$ là giai đoạn xác định tốc độ phản ứng.

Các alcol tác dụng với các hợp chất có công thức chung RCOX tạo ester là quá trình acyl hóa alcol theo cơ chế:

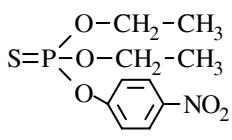


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{R}''\text{COO}^-$

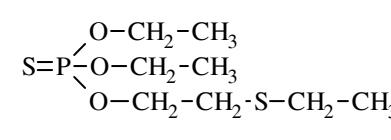
- Alcol tác dụng với acid vô cơ tạo ester vô cơ.*



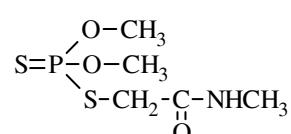
Nhiều ester của acid vô cơ như acid phosphoric, acid thiophosphoric được sử dụng làm thuốc trừ sâu.



Parathion (thiophos)



Sistoc (mercaptophos)



Dimetoat (phosphamid)

Muối natri alkylsulfat của các alcol từ C10 –C20 như natri lauryl sulfat $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ được sử dụng làm các chất nhũ hóa trong dược phẩm, trong thuốc đánh răng và trong một số chất có tác dụng tẩy rửa khác.

Alcol cetylic n-C₁₆H₃₃OH có trong sáp ong.

1.5.4. Phản ứng oxy hóa

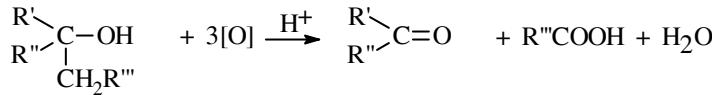
Tùy thuộc vào vị trí của nhóm OH, alcol bị oxy hóa tạo ra các sản phẩm khác nhau. Alcol bậc 1 bị oxy hóa thành aldehyd và sau đó thành acid:



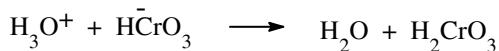
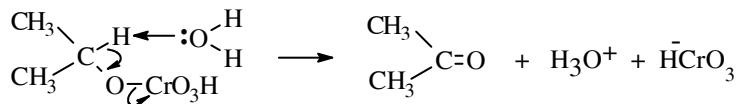
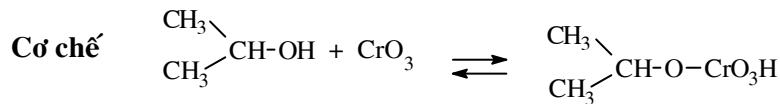
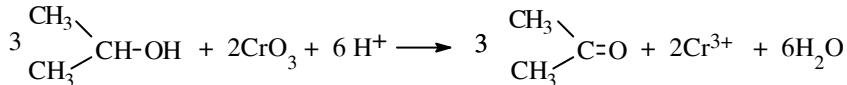
Alcol bậc 2 bị oxy hóa tạo ceton:



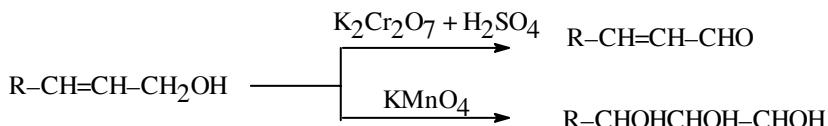
Về mặt lý thuyết, trong môi trường kiềm và trung tính các alcol bậc ba không bị oxy hóa. Trong môi trường acid mạnh alcol bậc ba bị oxy hóa tạo ceton và acid có số carbon bé hơn rượu ban đầu.



Các chất oxy hóa thường sử dụng để oxy hóa alcol là một số oxyd kim loại như đồng oxyd (CuO), crom oxyd (CrO_3). Trong phòng thí nghiệm CrO_3 được điều chế từ kali bicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) và acid sulfuric đậm đặc trong dung môi acid acetic. Có thể trình bày cơ chế oxy hóa alcol bằng crom oxyd theo các quá trình sau:

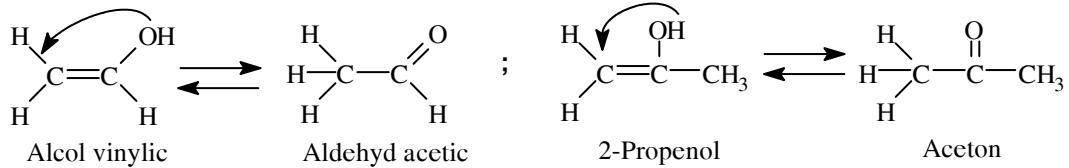


Các alcol chưa no bị oxy hóa bởi CrO_3 tạo hợp chất carbonyl mà liên kết đôi không bị oxy hóa, nhưng oxy hóa bằng KMnO_4 thì nối đôi bị oxy hóa thành alcol đa chức.

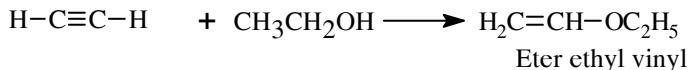
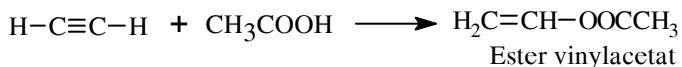


2. ALCOL CHUA NO

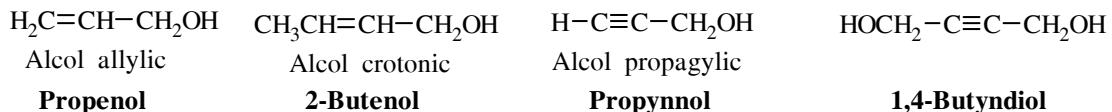
Trong phân tử có liên kết đôi hoặc liên kết ba. Nhóm chức OH liên kết trực tiếp với carbon có nối đôi thường không bền và dễ chuyển thành aldehyd hoặc ceton.



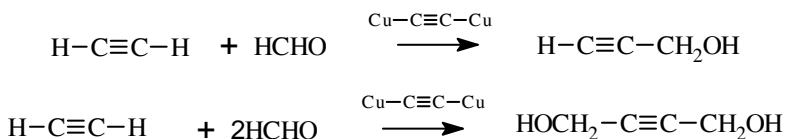
Alcol vinylic không bền nhưng ester và ether của nó thì bền vững và được điều chế bằng phản ứng cộng hợp giữa acetylen và acid hoặc alcol tương ứng.



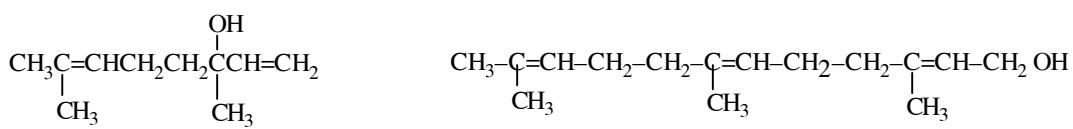
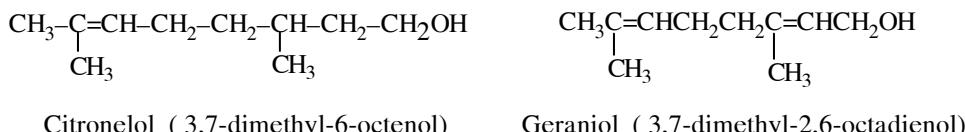
Alcol chưa no có nhóm OH liên kết với carbon lai hóa sp^3 thì bền vững.



Alcol chứa no propagylic và 1,4-butyndiol có thể điều chế từ acetylen và aldehyd formic

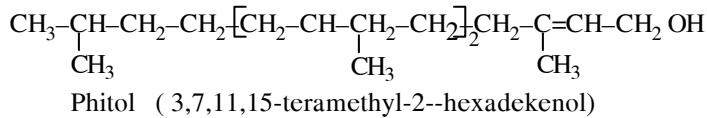


Trong thiên nhiên tồn tại nhiều loại alcol chưa no có số carbon cao như citronellol, geraniol, linalol, pharnezol, phytol có nhiều ứng dụng trong công nghiệp hương liệu và dược phẩm.



Linalol (3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol)

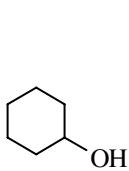
Pharnezol (3,7,1-trimethyl-2,6,9--dodecatrienol)



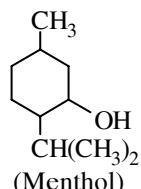
Phitol (3,7,11,15-teramethyl-2-hexadecenol)

3. ALCOL VÒNG

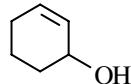
Alcol vòng có thể là no hoặc chưa no. Có các loại alcol vòng thường gặp sau đây.



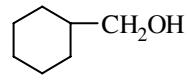
Cyclohexanol



2-Isopropyl-5-methylcyclohexanol

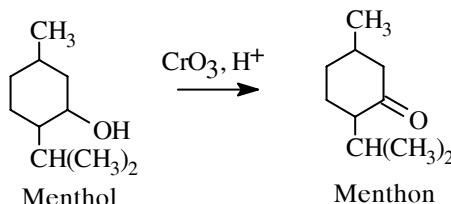


2-Cyclohexenol

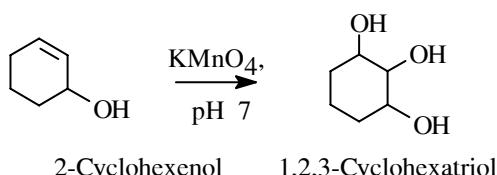


Cyclohexylcarbinol

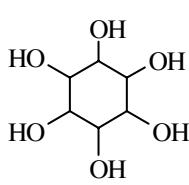
Các alcol vòng bị oxy hóa thành ceton vòng.



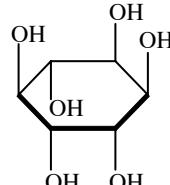
Oxy hóa cyclohexenol bằng dung dịch KMnO_4 trong môi trường trung tính tạo polyalcol vòng.



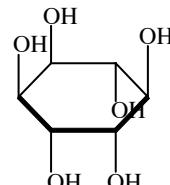
Một số alcol vòng có nhiều ứng dụng. Menthol có trong tinh dầu bạc hà được ứng dụng nhiều trong y dược. Cyclohexanol là dung môi cần thiết để hòa tan các polymer ứng dụng làm keo dán. Hợp chất 1,2,3,4,5,6-cyclohexahexanol có nhiều đồng phân trong đó chỉ có đồng phân Inositol có đồng phân quang học và có ứng dụng trong dược phẩm.



1,2,3,4,5,6-Cyclohexahexanol



(+) - Inositol



(-) - Inositol

4. POLYALCOL - ALCOL ĐA CHỨC

Polyalcol là loại hợp chất trong phân tử có hai hay nhiều nhóm chức alcol OH.

4.1. Phân loại polyalcol

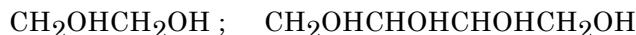
Có các loại polyalcol sau:

- Các nhóm hydroxyl trên cùng một nguyên tử carbon.



Những polyalcol này không bền. Chúng chỉ tồn tại trong dung dịch nước.

- *Những polyalcol có các nhóm alcol liên kết với các nguyên tử carbon cạnh nhau*



Các polyalcol này có tính chất đặc biệt hơn so với monoalcol.

- *Những polyalcol có các nhóm hydroxyl ở xa nhau*



Loại polyalcol này có tính chất giống monoalcol.

4.2. Danh pháp polyalcol

Các polyalcol được gọi tên theo danh pháp thông thường hoặc danh pháp IUPAC.

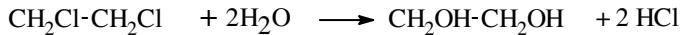
Theo danh pháp IUPAC tên gọi các polyalcol xuất phát từ tên gọi của hydrocarbon tương ứng thêm các tiếp vĩ ngữ diol, triol, tetraol... để chỉ số lượng nhóm OH và các chữ số chỉ vị trí các nhóm OH.

Bảng 16.3: Tên gọi một số polyalcol

Công thức cấu tạo	Danh pháp thông thường	Danh pháp quốc tế
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Ethylenglycol	1,2-Etandiol
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	Propylenglycol	1,2-Propandiol
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Trimethylenglycol	1,3-Propandiol
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Tetramethylenglycol	1,4-Butandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Tetramethylethylenglycol	2,3-Dimethyl-2,3-butandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Glycerin	1,2,3-Propantriol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Erytrit	1,2,3,4-Butantetraol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Pentit	1,2,3,4,5-Pentahydroxy petan
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Hexit	1,2,3,4,5,6-Hexahydroxy hexan
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Pentaerytrit	Tetrahydroxyneopentan

4.3. Điều chế polyalcol

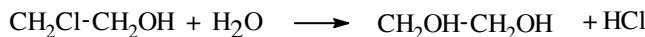
- Thủy phân các dẫn xuất polyhalogen:



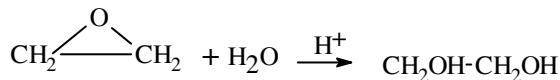
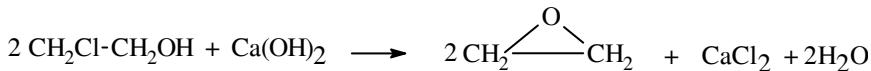
- Oxy hóa olefin bằng dung dịch KMnO_4 :



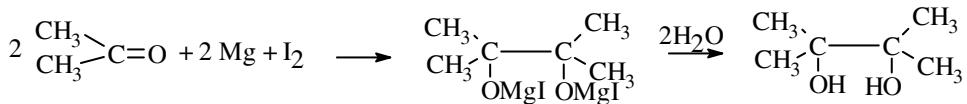
- Từ clohydrin điều chế glycol:



Clohydrin tác dụng với Ca(OH)_2 và sau đó thủy phân trong môi trường acid.

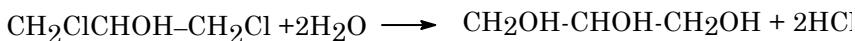
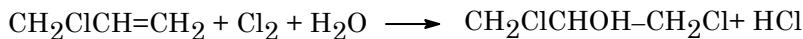
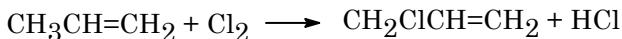


- Khử hóa aceton bằng điện hóa hoặc tác dụng với magnesi và iod:

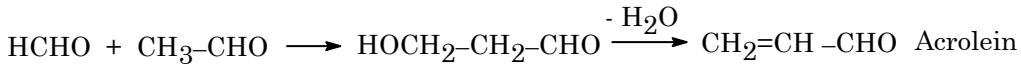


- Điều chế glycerin từ propylen:

Trước tiên người ta clo hóa propylen ở 500°C thu được allylchlorid. Sau đó cho allylchlorid tác dụng với dung dịch clor với nước thì thu được glycerin.



Cũng có thể điều chế glycerin từ aldehyd formic và aldehyd acetic bằng phản ứng khử theo Oppenauer -Meerwein-Ponndorf để tạo thành aldehyd allylic. Sau đó hydroxyl hóa aldehyd này bằng hydro peroxyd.

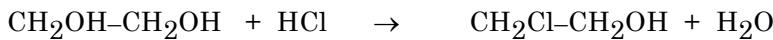


4.4. Tính chất lý học và hóa học của polyalcol

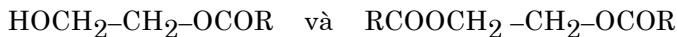
Phần lớn các polyalcol tan được trong nước và có vị ngọt. Glycerin rất hào nước, có độ nhớt cao. Glycerin được dùng làm chất hút ẩm và sử dụng rộng rãi trong hương liệu, thực phẩm và dược phẩm.

- Các polyalcol có một số tính chất hóa học cơ bản như sau:

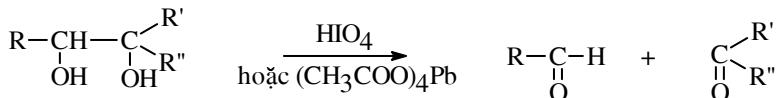
- Các glycol tác dụng với HCl, HBr tạo thành clohydrin và bromhydrin. Chức OH khó tác dụng với HCl và HBr.



- Các glycol tác dụng với acid hữu cơ có khả năng tạo 2 loại ester.

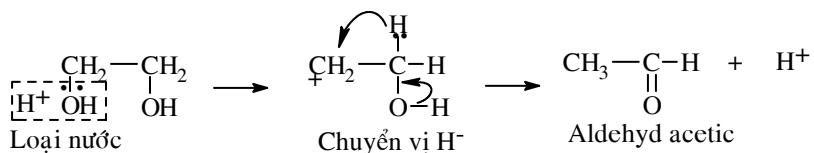


- Oxy hóa glycol tạo aldehyd hoặc ceton.

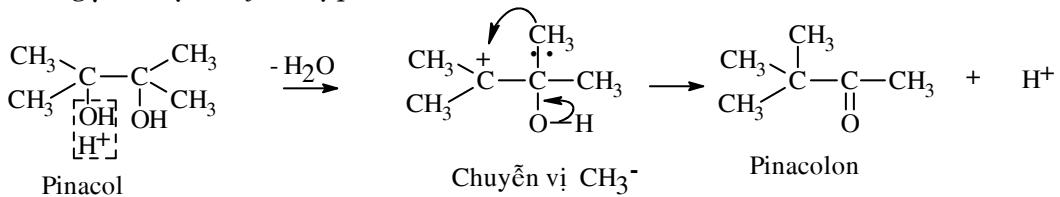


- Phản ứng dehydrat hóa glycol (loại nước):

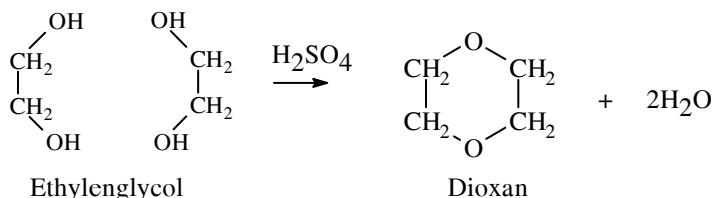
- Dưới tác dụng của acid vô cơ hoặc kẽm clorid ZnCl_2 ethylenglycol bị loại nước tạo aldehyd acetic. Phản ứng xảy ra có sự chuyển vị anion hydro (H^-).



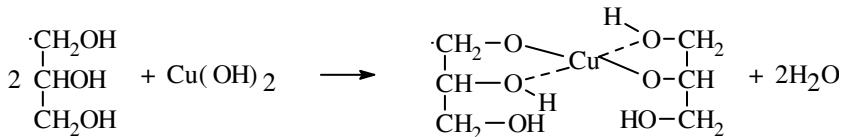
- Phân tử pinacol (tetra methylethylenglycol - 2,3-dimethyl-2,3-butadiol) dưới tác dụng của acid vô cơ bị dehydrat tạo thành ceton là pinacolon. Trong phản ứng này xảy ra sự chuyển vị nhóm methyl. Sự chuyển vị này gọi là sự chuyển vị pinacol.



- Glycol bị mất nước tạo ether vòng.



- Ảnh hưởng của các nhóm OH làm cho polyalcol có tính acid mạnh hơn monoalcol. Các polyalcol hòa tan được đồng hydroxyd (Cu(OH)_2) tạo dung dịch màu xanh.



BÀI TẬP

Monoalcol

- Viết công thức cấu tạo của những chất sau:
 - Alcol tert- butylic ; b- Alcol isoamylic ; c- sec-Butylethylmethylcarbinol;
 - 2-Propanol: e- 2,2-Dimethyl-2-pentanol; f- Alcol cetylic. g- Alcol lauric.
- Viết công thức cấu tạo tất cả các đồng phân của alcol có công thức phân tử là $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Gọi tên những đồng phân đó theo danh pháp thông thường, danh pháp IUPAC và danh pháp carbinol. Đồng phân nào có tính quang hoạt.
- Những alcol nào được tạo thành khi thủy phân bằng dung dịch kiềm từ các hợp chất halogen sau:
 - Isobutylbromid; b- sec-butylbromid; c- Ethylen clohydrin; d- 1-Brom2-buten ;
- Viết phản ứng xảy ra trong các trường hợp dưới đây:
 - Hydrat hóa propylen, trimethylethylen, isobutylen, 2,2-dimethyl-3-hexen.
 - Phản ứng loại nước của hợp chất $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
 - Oxy hóa các alcol n -butylic, sec-butylic bằng hỗn hợp kali bicromat và H_2SO_4 .
 - Cho alcol octylic tác dụng lần lượt với các chất POCl_3 , HNO_2 , HNO_3 , SO_3 .
- Giải thích cơ chế phản ứng xảy ra khi cho acid acetic tác dụng với alcol n-butylic có xúc tác là H_2SO_4
- Hoàn thành và cân bằng các phản ứng oxy hóa - khử dưới đây:
 - $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CHOH} + \text{CrO}_3 = (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C=O} + \text{Cr}^{3+}$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{Cr}^{3+}$
 - $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CuO} = \text{HCHO} + \text{Cu}$
- Alcol chưa no
- Viết công thức cấu tạo các chất sau:
 - 2,2-Dimethyl-4-hepten-3-ol; b-Alcol allylic; c-Alcol 11-dodekenol; d-Alcol propaglylic

8. Viết các phản ứng xảy ra trong các trường hợp sau:

- Alcol allylic tác dụng với dung dịch brom, dung dịch KMnO_4 , dung dịch HCl .
- 2-Cyclohexenol tác dụng với dung dịch KMnO_4 và hỗn hợp kalibicromat và H_2SO_4 .
- Cho linalol tác dụng với acid acetic có H_2SO_4 làm xúc tác.

Alcol vòng

9. Viết công thức cấu tạo của các chất sau:

- 2,3- Dimethylcyclohexanol; b- 2,6,6-Trimethylbicyclo[3,1,0]heptanol-3.

10. Viết phản ứng oxy hóa cyclohexanol bằng CrO_3 .

Polyalcol

11. Viết công thức cấu tạo của các chất sau:

- a-2,3-Dimethyl-2,3-butadiol; b-1,4- Butyndiol; c- 1,2,3-Cyclohexantriol;
- d- (+)Inositol.

12. Viết phản ứng loại nước trong môi trường acid kèm theo sự chuyển vị pinacol của hợp chất tetraphenylethylenglycol.

13. Giải thích vì sao polyalcol có tính acid mạnh hơn monoalcol. Cho phản ứng chứng minh điều đó.

14. Vì sao polyalcol dễ tan trong nước hơn monoalcol.

Chương 17

PHENOL

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Gọi được tên các phenol và polyphenol.
2. Trình bày được các tính chất hóa học của phenol.

NỘI DUNG

Phenol là hợp chất có nhóm hydroxyl - OH gắn trực tiếp với nhân benzen. Đại diện đơn giản nhất của loại hợp chất này là hydroxybenzen. Phân loại phenol thường dựa vào bản chất của gốc hydrocarbon thơm và số nhóm OH có trong phân tử. Công thức tổng quát của các phenol thường gấp:

- Monophenol Ar-OH hoặc $C_nH_{2n-7}OH$
- Polyphenol Ar'(OH)_m $C_nH_{2n-6-m}(OH)_m$ $m \geq 2$

1. MONOPHENOL

1.1. Danh pháp và đồng phân

Tên gọi phenol thông dụng gọi theo danh pháp thông thường.

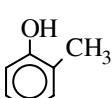
Xem phenol là dẫn xuất của hydrocarbon mà hydro được thay thế bởi nhóm OH

Gọi tên các phenol khác như là dẫn xuất của phenol đơn giản nhất.



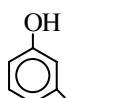
Phenol

Hydroxybenzen
Acid Phenic



o-Cresol

o-Hydroxytoluen
2-Methylphenol



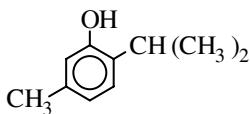
m-Cresol

m-Hydroxytoluen
3-Methylphenol



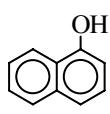
p-Cresol

p-Hydroxytoluen
4-Methylphenol

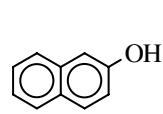


Thymol

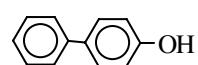
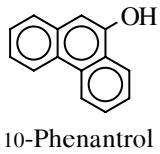
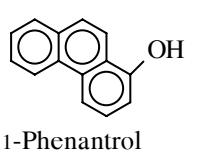
3-Hydroxy-p-cymen
5-Methyl-2-Isopropylphenol



1-Hydroxynaphthalen
α-Naphtol



2-Hydroxynaphthalen
β-Naphtol



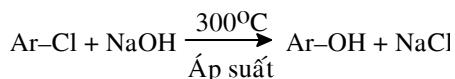
p-Hydroxydiphenyl (1,4)

Đồng phân của phenol phụ thuộc vào vị trí của nhóm OH trên nhân benzen và phụ thuộc vào vị trí hoặc sự phân nhánh của gốc hydrocarbon.

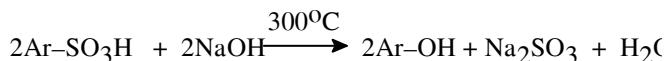
1.2. Điều chế phenol

1.2.1. Thủy phân các halogeno aren

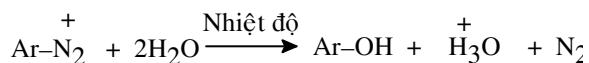
Halogeno aren bị thủy phân bằng dung dịch kiềm đặc ở áp suất và nhiệt độ cao.



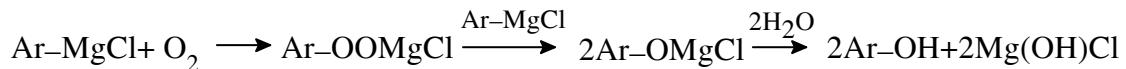
1.2.2. Nung nóng chảy acid aren sulfonic với NaOH



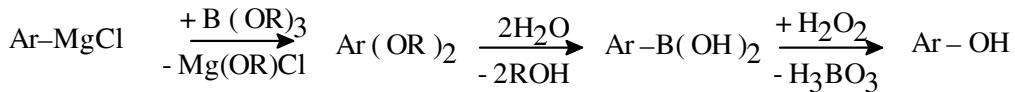
1.2.3. Thuỷ phân muối aren diazoni



1.2.4. Oxy hóa hợp chất aryl magnesi halogenid ArMgX

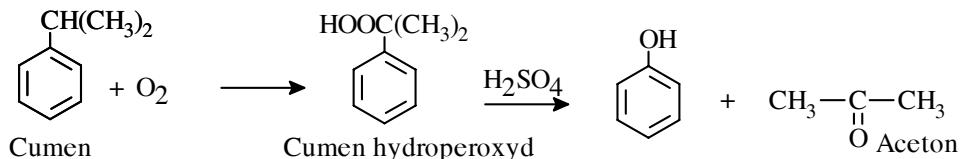


hoặc cho hợp chất cơ magnesi tác dụng với ester của acid boric và sau đó oxy hóa bằng hydro peroxyd H_2O_2 .



1.2.5. Oxy hóa cumen

Trong công nghiệp phenol được điều chế bằng cách oxy hóa cumen. Sau đó tác dụng với acid sulfuric thu được phenol và aceton. Phản ứng oxy hóa xảy ra theo cơ chế gốc.



1.3. Tính chất lý học

Sự có mặt nhóm hydroxyl gắn trực tiếp vào nhân benzen quyết định tính chất vật lý của phenol. Do tương tác với nhân benzen, liên kết O-H bị phân cực mạnh hơn OH của alcol. Liên kết hydro trong phenol bền hơn liên kết hydro của alcol.

Phần lớn các phenol đều ở dạng rắn, khó tan trong nước và ít bay hơi. Tính chất vật lý một số phenol được trình bày trong bảng 17-1 :

Bảng 17.1: Hằng số lý học một số hợp chất phenol

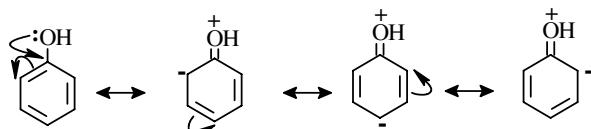
Tên chất	Công thức	t_c^0	t_s^0	pKa
Phenol	C_6H_5OH	43	181	10,
o-Cresol	$o-CH_3C_6H_4OH$ (1,2)	30	191	10,2
m-Cresol	$m-CH_3C_6H_4OH$ (1,3)	12	201	10,01
p-Cresol	$p-CH_3C_6H_4OH$ (1,4)	35,5	201	10,17
Thymol	$(CH_3)CH(CH_3)_2C_6H_3OH$ (1,5,2)	51	233	
α -Naphthol	$C_{10}H_7OH$	96	288	8
β -Naphthol	$C_{10}H_7OH$	122	291,8	
o-Clorophenol	ClC_6H_4OH (1,2)	8	176	9,11
m-Clorophenol	ClC_6H_4OH (1,3)	29	214	
p-Clorophenol	ClC_6H_4OH (1,4)	37	217	9,39
o-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$ (1,2)	44,5	214	7,21
m-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$ (1,3)	96		8,0
p-Nitrophenol	$O_2NC_6H_4OH$ (1,4)	114		7,16
2,4-Dinitrophenol	$(O_2N)_2C_6H_3OH$ (1,2,4)	113		4,
2,4,6- Tribromophenol	$Br_3C_6H_3OH$ (1,2,4,6)	95		

1.4. Tính chất hóa học của phenol

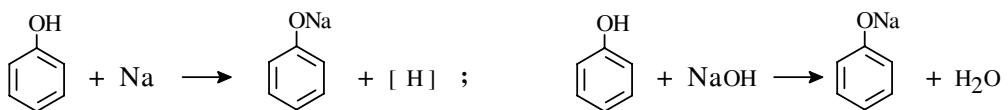
Nhóm OH gắn trực tiếp vào hệ thống liên hợp của nhân benzen. Phenol có cấu tạo như một enol $CH=C-OH$ bền vững. Tính chất của phenol do nhóm OH quyết định. Phenol có tính acid. Nhóm chức OH phenol là nhóm thế loại I, phản ứng thế xảy ra trên nhân benzen tạo hỗn hợp đồng phân ortho và para.

1.4.1. Tính acid - base

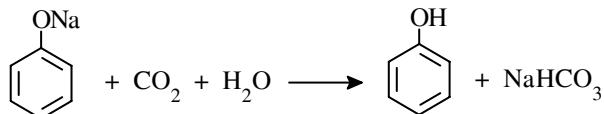
Phenol có tính acid mạnh hơn alcol do cặp điện tử trên oxy của nhóm OH liên hợp với nhân benzen khiến hydro của nhóm O – H trở nên linh động. Phenol có các trạng thái công thức trung gian sau:



Phản ứng thể hiện tính acid của phenol:



Phenol có tính acid yếu hơn acid carbonic. Phenolat tác dụng với acid carbonic:

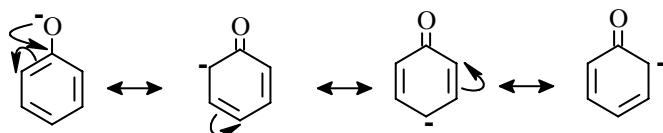


Phenolat có tính base:

Tính base và tính ái nhân của phenolat yếu hơn tính base và tính ái nhân của alcolat RO^- vì cặp điện tử trên oxy của phenolat liên hợp với nhân benzen làm giảm mật độ điện tử trên oxy. Phenolat natri tan trong nước, phân ly thành ion:



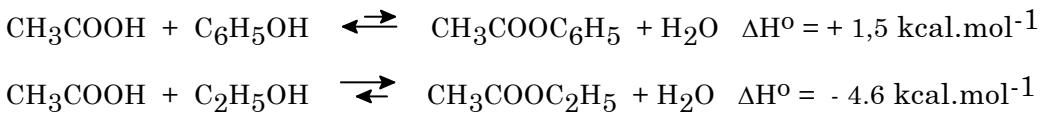
Ion phenolat tồn tại các trạng thái trung gian do sự cộng hưởng:



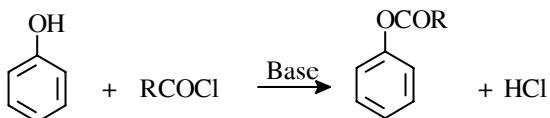
Tính acid của phenol tăng khi trên nhân benzen có các nhóm hút electron như Cl, NO_2 , COOH... (có hiệu ứng -I, -C). Các nhóm đẩy electron như CH_3 làm giảm tính acid của phenol.

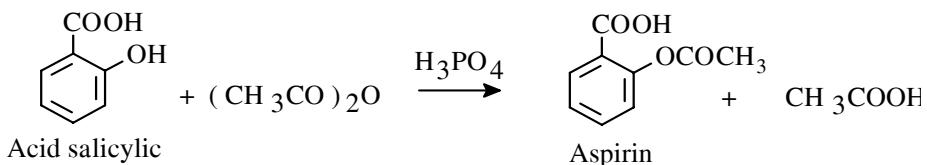
1.4.2. Phản ứng ester hóa của phenol

Phenol tác dụng trực tiếp với acid hữu cơ tạo ester với hiệu suất thấp. Phản ứng xảy ra khó khăn hơn sự ester hóa của alcol. Phản ứng ester hóa của phenol là phản ứng thu nhiệt:

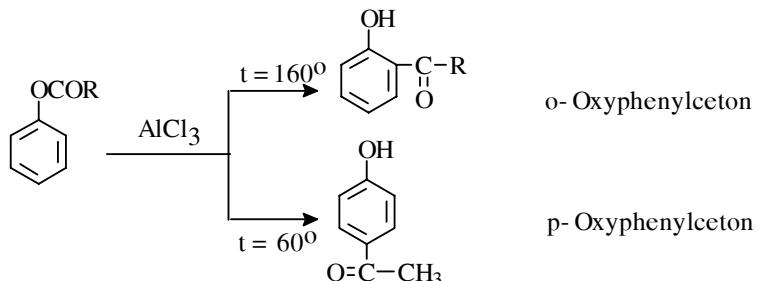


Phản ứng tạo ester của phenol dễ xảy ra hơn khi phenol tác dụng với các clorid acid hoặc anhydrid acid có xúc tác base hoặc acid:





Ester của phenol tham gia phản ứng chuyển vị Fries tạo ceton thơm khi có xúc tác AlCl_3 :

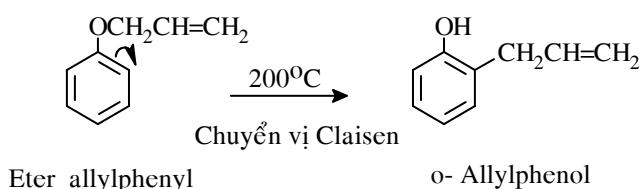


1.4.3. Phản ứng tạo ether của phenol

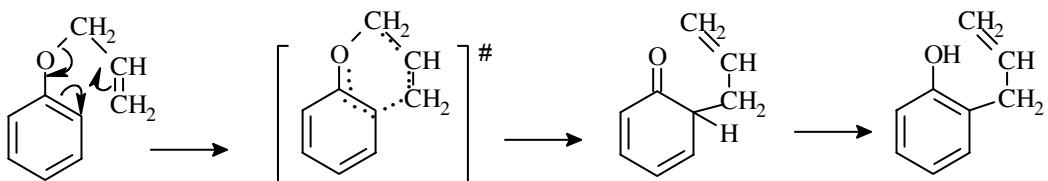
Các phenolat tác dụng với alkyl halogenid tạo ether (Phản ứng Williamson):



Dưới tác dụng của nhiệt độ, ether chưa no allylphenylether tham gia chuyển vị Claisen

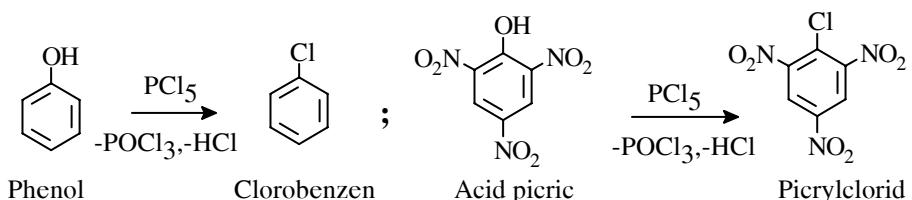


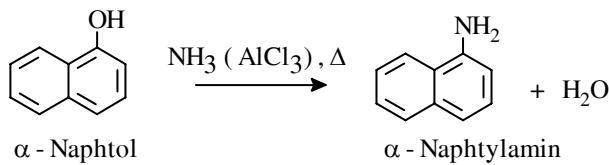
Cơ chế chuyển vị Claisen:



1.4.4. Phản ứng thay thế nhóm OH

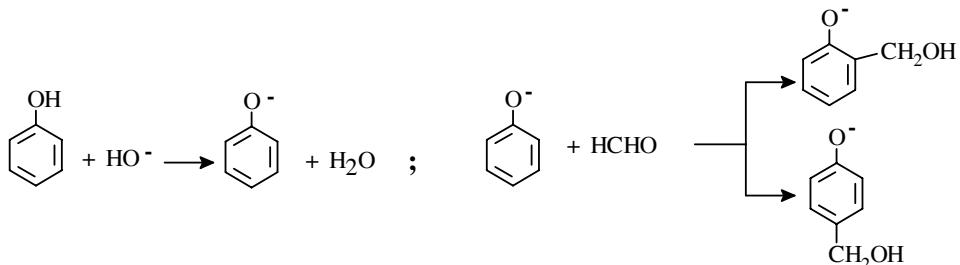
Nhóm OH phenol có thể bị thay thế bởi Cl hoặc NH_2 khi tác dụng với PCl_5 hoặc NH_3 với xúc tác AlCl_3 :





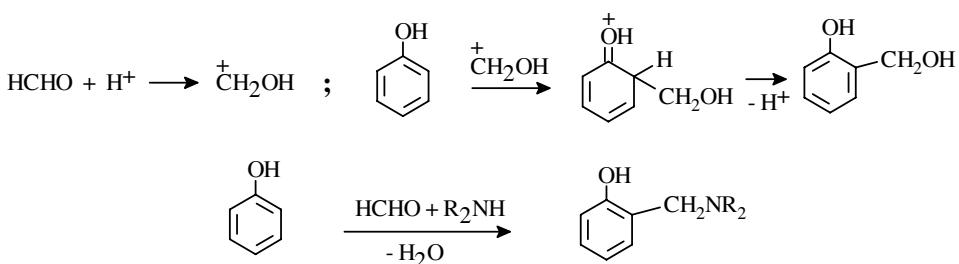
1.4.5. Phản ứng với aldehyd

Phenol tác dụng với aldehyd formic trong **môi trường base** tạo hỗn hợp alcol ortho và parahydroxybenzylic:



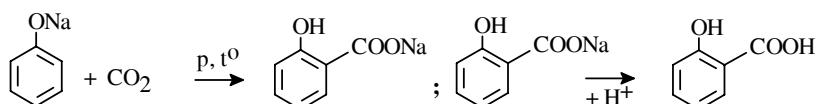
Phản ứng xảy ra khó điều khiển về tốc độ. Các alcol tạo thành tương tác với nhau tương tự phản ứng trùng ngưng và tạo thành polymer gọi là bakelit.

Phản ứng cũng có thể xảy ra trong **môi trường acid**. Alcol o-hydroxy benzylic được tạo thành (alcol salicylic). Phenol tác dụng với formaldehyd và amine bậc 2 tạo hợp chất o -aminomethylphenol.

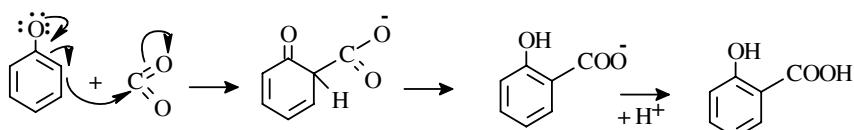


1.4.6. Phản ứng tổng hợp Kolbe. Tổng hợp acid salicylic.

Phenolat natri tác dụng với CO₂ có áp suất và nhiệt độ, tạo natri salicylat.



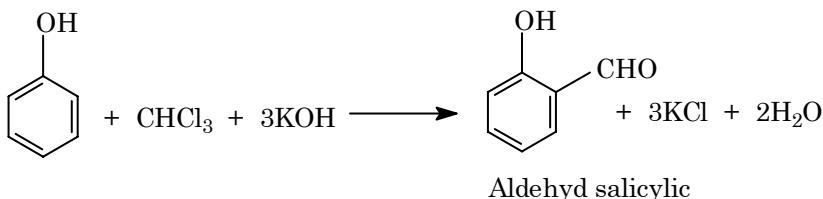
Cơ chế phản ứng:



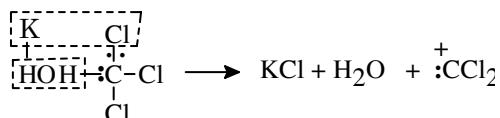
Thường áp dụng phản ứng này để sản xuất acid salicylic trên quy mô công nghiệp.

1.4.7. Phản ứng Reimer - Tieman

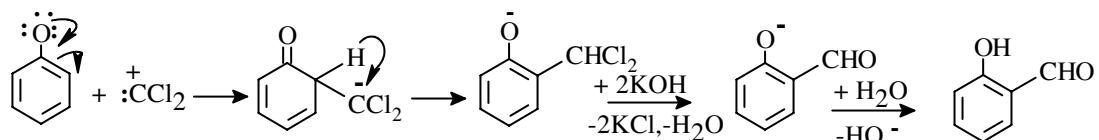
Phenol tác dụng với cloroform trong môi trường kiềm mạnh tạo thành hydroxybenzaldehyd. Sản phẩm phản ứng có thể là hỗn hợp đồng phân ortho và para.



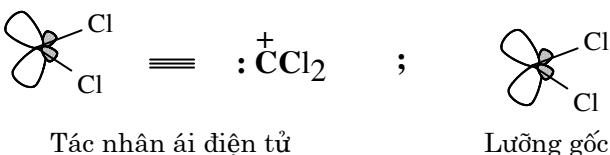
Phản ứng xảy ra theo cơ chế tao diclorocarben do cloroform tác dung với KOH.



Diclorocarben (CCl_2) như là một tác nhân ái điện tử tấn công vào phenol ở vị trí ortho hoặc para và sau đó xảy ra sự thủy phân.

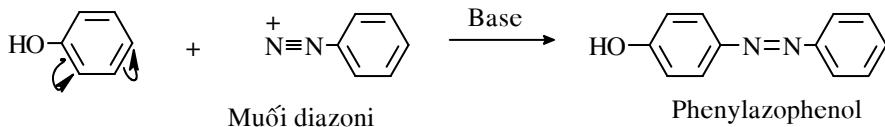


Tùy theo cấu tạo, diclorocarben có thể là tác nhân ái điện tử (cả 2 electron đều sắp xếp trong một orbital và có một orbital không có electron. Có điện tích dương (+) trên carbon) hoặc cũng có thể là một lưỡng gốc (trên mỗi orbital chỉ có một electron):



1.4.8. Phản ứng ghép đôi với hợp chất diazonium

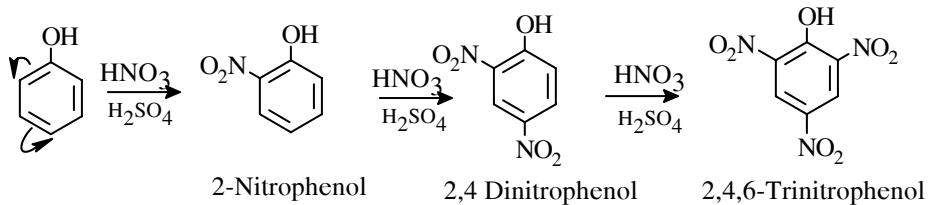
Phenol tác dụng với muối diazoni trong môi trường kiềm tạo hợp chất arylazophenol. Đây là một phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm hoạt động với một tác nhân ái điện tử kém bền là muối diazoni:



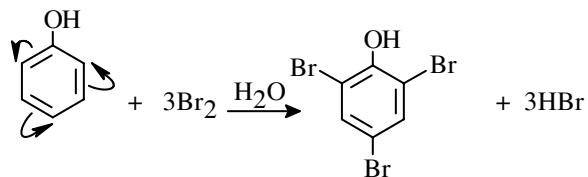
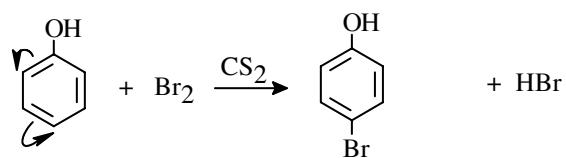
1.4.9. Các loại phản ứng thể ái điện tử khác

Phenol tham gia các phản ứng thế ái điện tử khác như nitro hoá tạo các hợp chất nitrophenol; phản ứng halogen hóa tạo hợp chất halogenophenol; phản ứng sulfon hóa tạo acid hydroxybenzensulfonic:

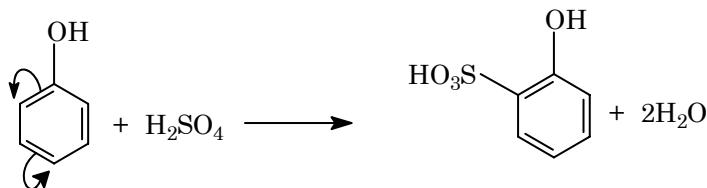
Nitro hóa



Halogen hóa



Sulfon hóa



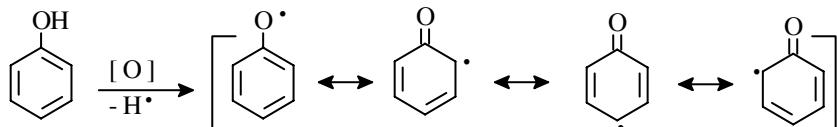
o-Nitrophenol có liên kết hydro nội phân tử. p -Nitrophenol chỉ có liên kết hydro giữa các phân tử với nhau

1.4.10. Phản ứng tạo màu bởi dung dịch FeCl_3 .

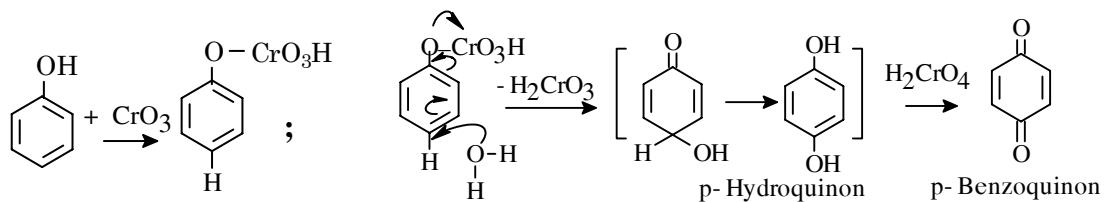
Với dung dịch FeCl_3 phenol tạo hợp chất $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFeCl}_2$ có dung dịch màu tím - đỏ; Cresol tạo dung dịch màu xanh và các phenol khác tạo dung dịch màu vàng.

1.4.11. Phản ứng oxy hóa phenol

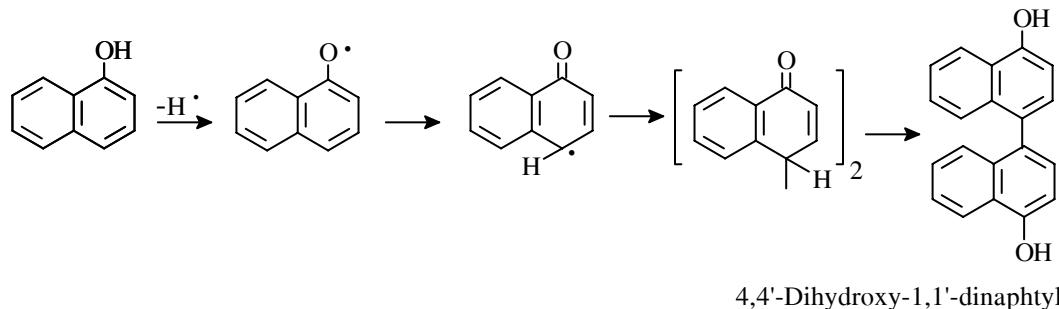
Phenol dễ bị hóa nâu bởi oxy không khí. Nhiều phản ứng oxy hóa của phenol xảy ra rất phức tạp. Tính chất của sản phẩm phụ thuộc vào bản chất của nhóm thế. Trong quá trình oxy hóa, hydro của nhóm O-H bị phân cắt và tạo thành gốc phenoxy- ArO^- .



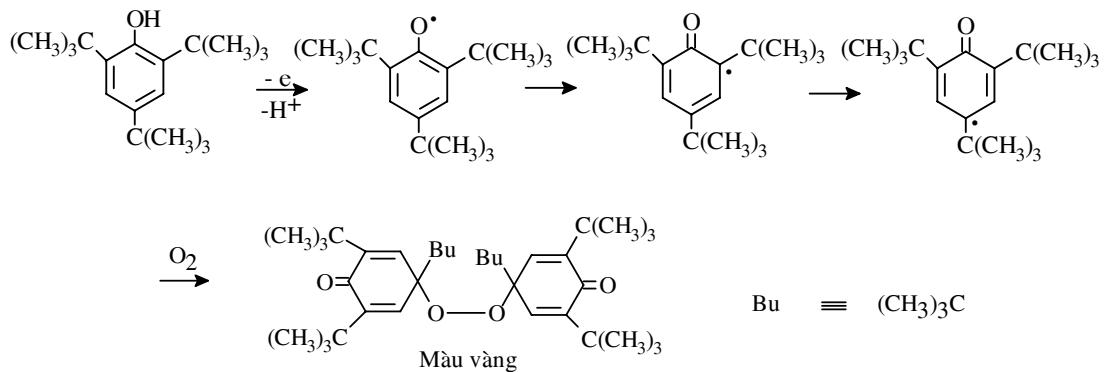
Cromoxyd CrO_3 oxy hóa phenol tạo p -benzoquinon. Phản ứng xảy ra qua giai đoạn tạo acid phenylcromic.



α-Naphthol bị oxy hóa tạo sản phẩm 4,4'-dihydroxy-1,1'-dinaphthyl. Phản ứng xảy ra theo cơ chế:

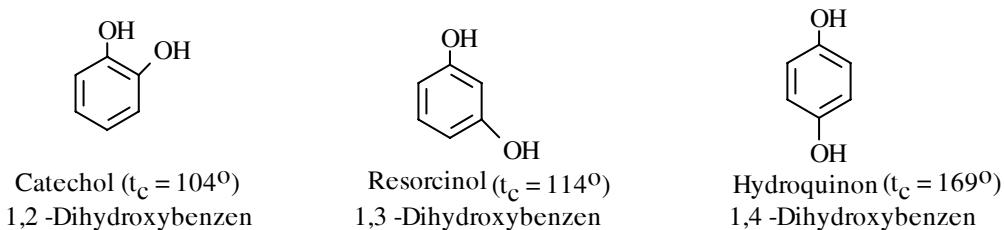


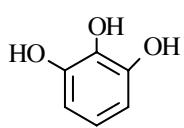
Trong trường hợp 2,4,6-tri-tert-butylphenol, gốc tự do 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy có màu xanh sinh ra có độ bền cao. Chúng tác dụng với oxy tạo hợp chất màu vàng:



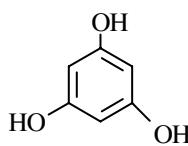
2. POLYPHENOL

Polyphenol là hợp chất có hai hay nhiều nhóm OH gắn trực tiếp trên vòng benzen. Các polyphenol là các chất rắn.

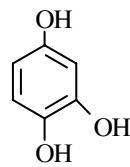




Pyrogalol ($t_c = 132^\circ$)
1,2,3 -Trihydroxybenzen

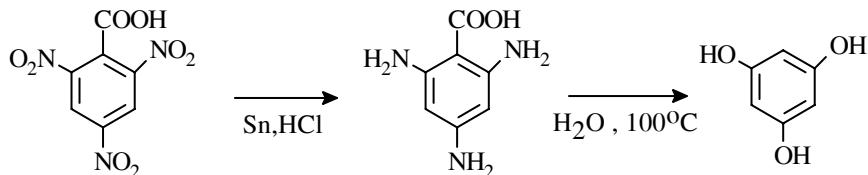
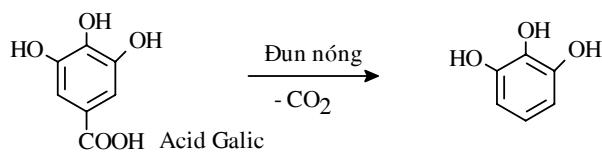
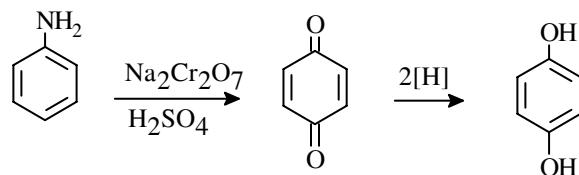
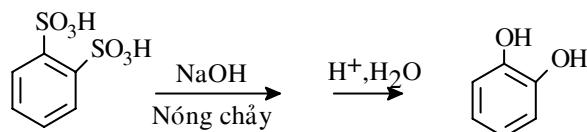
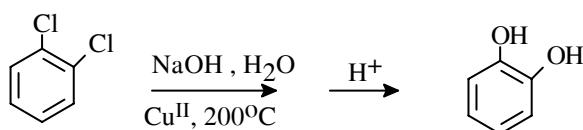


Phloroglucinol ($t_c = 218^\circ$)
1,3,5 -Trihydroxybenzen



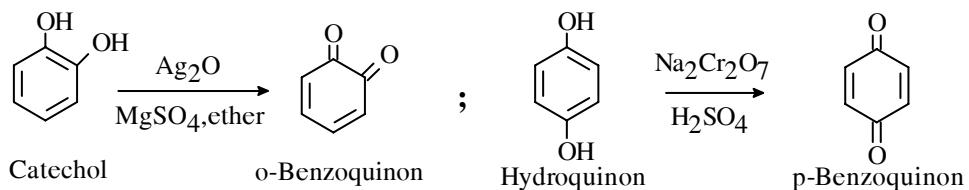
Hydroxyhydroquinon ($t_c = 140^\circ$)
1,2,4 -Trihydroxybenzen

Polyphenol được điều chế theo các phương pháp cơ bản trong điều chế monophenol:



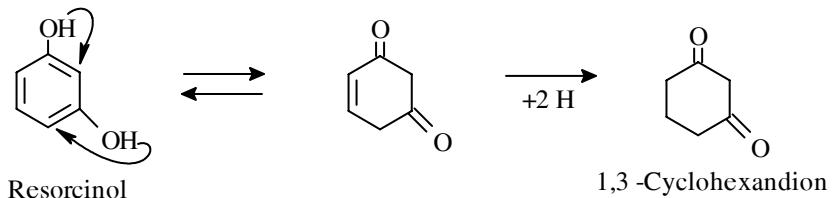
Polyphenol tự do không tồn tại trong thiên nhiên. Chúng chỉ tồn tại ở dạng ether hoặc ester. Có thể chưng cất polyphenol. Chúng dễ thăng hoa và dễ tan trong nước, alcol ; không tan trong hydrocarbon.

Các phản ứng của polyphenol cũng giống phản ứng của monophenol. Khả năng phản ứng của polyphenol cao hơn monophenol. Các chất catechol, hydroquinon, pyrogallol dễ bị oxy hóa trong môi trường kiềm. Khó phân riêng các sản phẩm oxy hóa. Hydroquinon được sử dụng làm chất hiện hình trong kỹ nghệ ảnh:

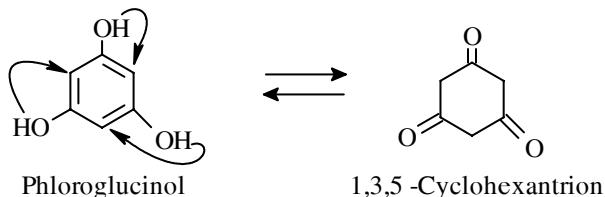


Resorcinol khó bị oxy hóa hơn. Khi bị oxy hóa không tạo thành m-quinon. Sản phẩm oxy hóa resorcinol là một hỗn hợp phức tạp.

Resorcinol có khả năng hô biến do sự di chuyển hydro của nhóm O-H do đó resorcinol dễ bị hydro hóa bởi hỗn hổng natri tạo thành 1,3-cyclohexandion:



Phloroglucinol cũng có khả năng hô biến tạo ceton:



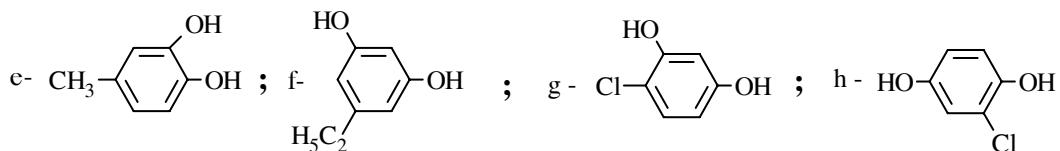
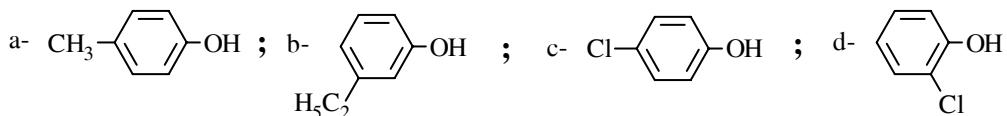
Polyphenol tạo dung dịch có màu với FeCl_3 . Catechol cho màu xanh. Resorcinol cho màu tím. Pyrogallol cho màu đỏ.

BÀI TẬP

1. Hãy viết công thức cấu tạo các chất sau đây:

- | | | |
|-------------------|--------------------|------------------------------|
| a. m-Cresol; | b. p-Ethylphenol; | c. 2,4- Dinitrophenol; |
| d. o-Nitrophenol; | e. Acid picric; | f. Acid 2,4-Phenoldisulfonic |
| g. Pyrogalol; | h. Phloroglucinol; | i. Acid galic. |

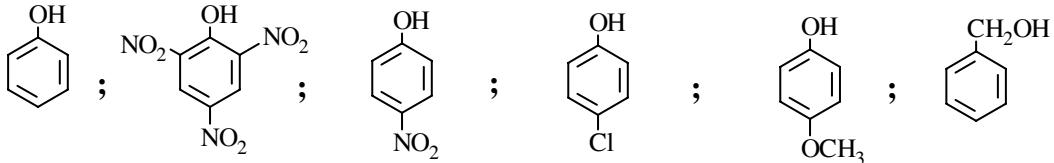
2. Hãy gọi tên các chất sau đây:



3. Viết phương trình điều chế các phenol:

- p-Bromophenol, Tribromophenol từ benzen.
- Acid picric từ clorobenzen; từ acid 2,4-phenoldisulfonic.
- o-Cresol từ o -clotoluen.

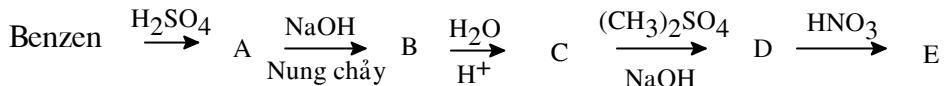
4. Hãy sắp xếp các chất sau đây theo thứ tự tăng dần tính acid:



5. Viết các phương trình phản ứng trong các trường hợp sau:

- Các chất methyl iodid, isoamylbromid, allylbromid tác dụng với kaliphenolat.
- o-Cresol tác dụng với hỗn hợp KOH và CHCl_3 .
- p-Cresol tác dụng với aldehyd formic trong môi trường acid.
- Thực hiện sự chuyển vị Fries của các chất ester p -hydroxyphenylacetat, m-methoxyphenylacetat.

6. Bổ túc và hoàn thành các phản ứng theo sơ đồ:



Chương 18

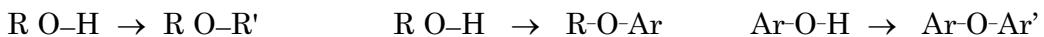
ETHER

MỤC TIÊU HỌC TẬP

- Đọc được tên các loại ether.
- Trình bày được tính chất hóa học của ether mạch thẳng, ether vòng.

NỘI DUNG

Khi thê H của OH trong ROH, ArOH bằng gốc R, Ar, ta sẽ được ether.



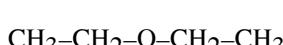
Phân loại ether:

- Ether mạch hở
- Ether mạch vòng.

1. ETHER MẠCH HỞ

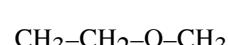
1.1. Cấu tạo

Oxy của ether liên kết trực tiếp với 2 gốc R, Ar giống nhau hoặc khác nhau.



Diethyl ether

Diethyl oxyd



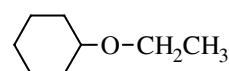
Ethylmethyl ether

Ethylmethyl oxyd



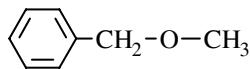
Methylvinyl ether

Methylvinyl oxyd



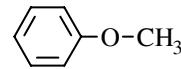
Cyclohexylethyl ether

Cyclohexylethyl oxyd



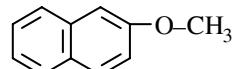
Benzylmethyl ether

Benzylmethyl oxyd



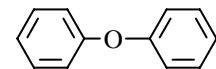
Methylphenyl ether

Methylphenyl oxyd



Methyl, β-naphthyl ether

Methyl, β-naphthyl oxyd



Diphenyl ether

Diphenyl oxyd

1.2. Danh pháp

Gọi tên các gốc alkyl và thêm từ ether hoặc oxyd.

Tên gốc hydrocarbon tương ứng + ether (hoặc oxyd)

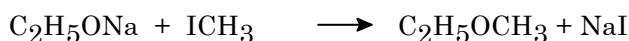
Cũng có thể xem ether là dẫn xuất của hydrocarbon mà hydro được thay thế bằng nhóm alkoxy RO- , aroxy ArO-:

$(CH_3)_2O$	Dimethyl ether	Dimethyl oxyd	Metoxymetan
$CH_3OCH_2CH_2CH_3$	Methylpropyl ether	Methylpropyl oxyd	Metoxypropan
$CH_3OCH(CH_3)_2$	Methylisopropyl ether	Methylisopropyl oxyd	2-Metoxypropan
$C_6H_5OCH_3$	Methylphenyl ether	Methylphenyl oxyd	Metoxybenzen
$p-CH_3C_6H_4OC_2H_5$	Ethyl,p-tolyl ether	Ethyl,p-tolyl oxyd,	p-Etoxytoluen

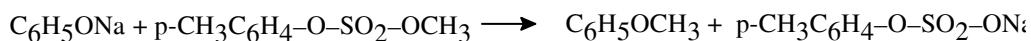
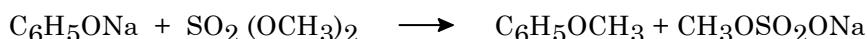
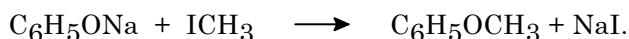
1.3. Phương pháp điều chế ether

1.3.1. Điều chế ether theo phản ứng Williamson

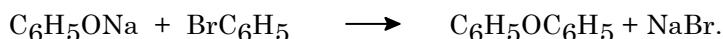
Phương pháp phổ biến hay dùng để điều chế ether có gốc hydrocarbon khác nhau là cho natri alkoxyd tác dung với dẫn xuất halogen (Williamson, 1850):



Phương pháp Williamson rất thuận lợi để điều chế các ether có gốc aryl. Các tác nhân alkyl hóa là dẫn xuất halogen, alkylsulfat, ester alkyl-p-toluenesulfonat (alkyl tosylat):



Ester Methyl-p- toluensulfonat Anisol Natri p- toluensulfonat



1.3.2. Điều chế ether từ alcol



Phản ứng xảy ra có xúc tác H_2SO_4 đậm đặc ($140^\circ C$) hoặc Al_2O_3 ở nhiệt độ $200-300^\circ C$. Phương pháp này có hiệu suất cao đối với các alcol khó tạo alken.

1.4. Tính chất lý học

Ether không có khả năng tạo liên kết hydro nên nhiệt độ sôi của ether thấp hơn nhiệt độ sôi của các alcol tương ứng và không tan trong nước, tan trong dung môi hữu cơ.

Các ether thường có mùi thơm - "Mùi ether"

Bảng 18: So sánh nhiệt độ sôi của ether với alcol và phenol

Ether	t_s^0	Alcol, phenol	t_s^0
$(CH_3)_2O$	-24°C	CH_3OH	66 °C
$(C_2H_5)_2O$	+35°C	C_2H_5OH	78°C
$C_4H_9OCH_3$	70°C	C_4H_9OH	118°C
$C_6H_5OCH_3$	155°C	C_6H_5OH	183°C

- Căn cứ vào phổ hồng ngoại có thể phân biệt các loại ether:*

Dialkylether có vạch đặc trưng trên quang phổ hồng ngoại IR của liên kết ether ở vùng 1060 - 1150 cm⁻¹.

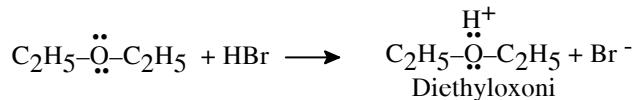
Vạch đặc trưng IR của liên kết ether trong alkylarylether ở vùng 1230-1270cm⁻¹.

1.5. Tính chất hóa học

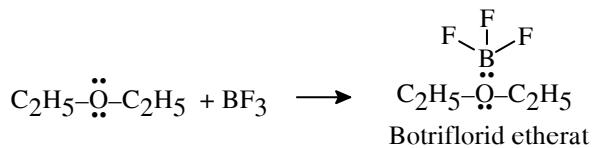
Ether có khả năng phản ứng kém hơn alcol vì liên kết C –O–C là liên kết kém phân cực và khó bị tách ra. Ether thường được dùng để làm dung môi trong tổng hợp hữu cơ. Khác với alcol, ether không có tính acid và không có phản ứng với base.

1.5.1. Phản ứng tạo muối oxoni

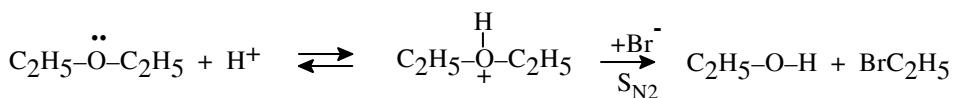
Ether có tính base yếu. Khi tác dụng với acid mạnh (H_2SO_4 , $HClO_4$, HBr) ether tạo thành muối oxoni không bền:

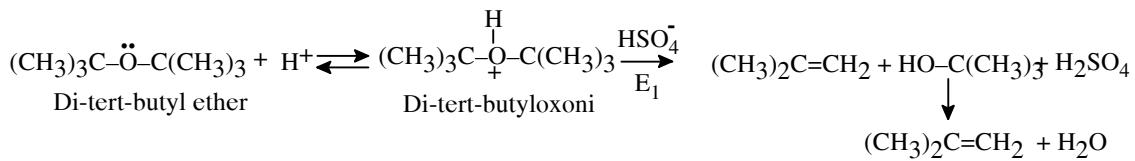


Ether tác dụng với acid Lewis (BF_3 , $RMgX$) tạo phức phối trí tương đối bền:



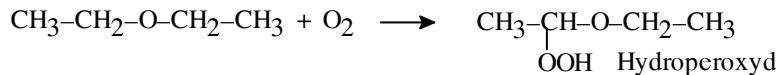
Ion dialkyloxoni nhạy cảm với phản ứng thế ái nhân và phản ứng tách loại hơn phân tử ether trung hòa. Vì vậy trong môi trường acid mạnh ether có thể xảy ra phản ứng thế cho sản phẩm thế và phản ứng tách loại tạo olefin:





1.5.2. Phản ứng oxy hóa ether

Ether mạch hở là chất tự oxy hóa. Ether ethylic tiếp xúc lâu ngày với không khí (đặc biệt khi có ánh sáng) sẽ tạo hydroperoxyd và peroxyd:



Hydroperoxyd sẽ bị loại một phân tử alcol etylic và chuyển thành hợp chất peroxyd polymer, ethylen peroxyd ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{O}-$)_n với $n = 4-8$ và một số hợp chất chứa oxy khác.

Peroxyd polymer là chất lỏng sánh như dầu, dễ gây nổ khi có va chạm và chấn động.

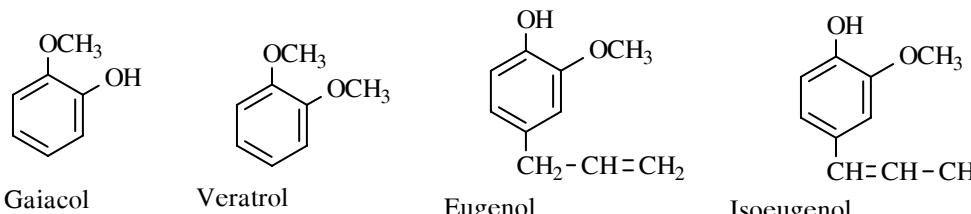
Khi sử dụng ether phải kiểm tra peroxyd bằng phản ứng với muối sắt (II), titan sulfat (IV).

Peroxyd bị phá vỡ khi tinh chế ether với natri kim loại, muối sắt (II), muối mangan (II).

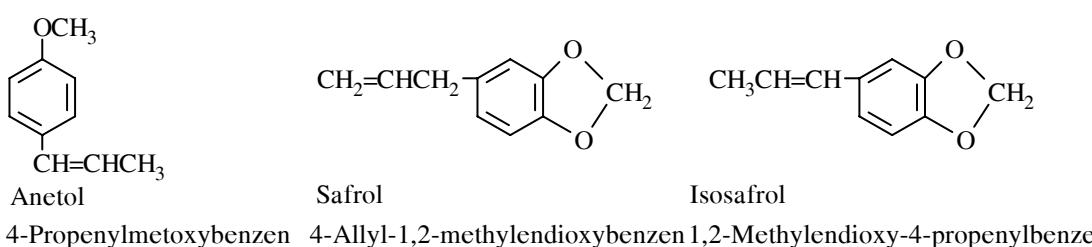
Ether rất nhạy cảm với sự tấn công của gốc tự do. Vì vậy ether không phải là dung môi tốt cho các phản ứng có cơ chế gốc tự do. Các ether thông dụng như ether ethylic, dioxan, tetrahydrofuran thường bị nhiễm peroxyd.

- Các ether chưa no có gốc aryl dễ tham gia chuyển vị Claisen:

Trong thiên nhiên tồn tại nhiều hợp chất ether có ứng dụng trong y dược.

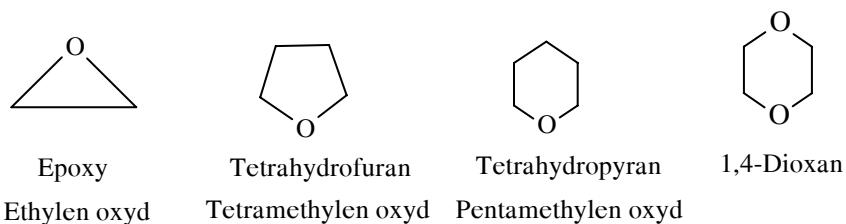


2-Methoxyphenol 1,2-Dimethoxyphenol 4-Allyl-2-methoxyphenol 4-Propenyl-2-methoxyphenol

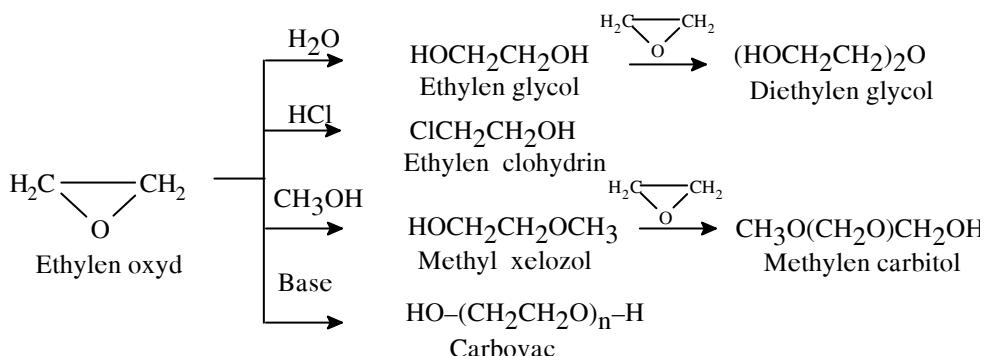


4-Propenylmethoxybenzen 4-Allyl-1,2-methylendioxybenzen 1,2-Methylendioxy-4-propenylbenzen

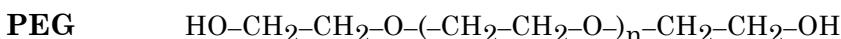
2. ETHER VÒNG



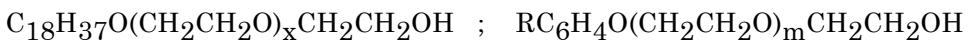
Ethylen oxyd là ether vòng đơn giản nhất. Vòng ethylen oxyd dễ bị phá vỡ. Ethylen oxyd là nguyên liệu tạo nhiều chất hữu cơ có nhiều ứng dụng quan trọng như ethylen glycol, diethylen glycol, clohydrin, xelozol và chất cao phân tử carbowax:



Phản ứng trùng ngưng của ethylen oxyd tạo thành chất cao phân tử là polyethylenglycol (PEG) dùng làm chất nhũ hóa trong dược phẩm và kỹ nghệ dệt:

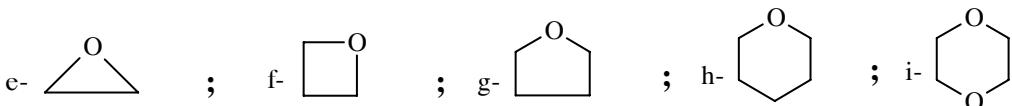
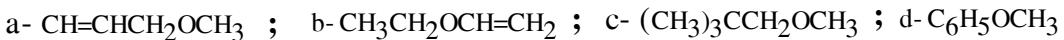


Các ether của monoalcol bậc cao như octadecyclic C₁₈H₃₇OH hoặc alcol thơm có mạch nhánh dài có ứng dụng làm chất nhũ hóa. Công thức chung có dạng:



BÀI TẬP

1. Đọc tên và viết công thức cấu tạo của chất tạo thành khi cho các chất dưới đây tác dụng với acid HBr.



2. Viết công thức cấu tạo của các chất: Gaiacol, cineol, eugenol, anetol, safrol, PEG

Chương 19

ALDEHYD, CETON VÀ QUINON

MỤC TIÊU HỌC TẬP

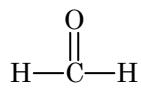
1. Gọi được tên các hợp chất carbonyl.
2. Giải thích được cơ chế A_N và hoạt độ ái nhán của hợp chất carbonyl.
3. Nêu được các hóa tính của aldehyd và ceton đồng thời cho biết phương pháp hóa học để nhận biết chúng.

NỘI DUNG

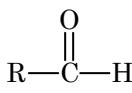
1. CẤU TẠO

Aldehyd, ceton, quinon là những hợp chất chứa nhóm carbonyl $C = O$.

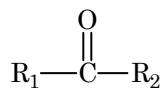
Tổng quát:



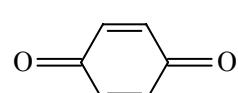
Aldehyd formic



Aldehyd



Ceton



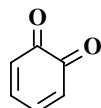
Quinon

Tùy thuộc cấu tạo của các gốc R , R_1 , R_2 mà aldehyd, ceton là những hợp chất no, chưa no, thơm hoặc aldehyd vòng ceton vòng.

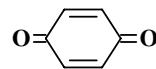
Nhóm chức CHO trong aldehyd gọi là chức aldehyd hay **nhóm formyl**

Nhóm carbonyl $C = O$ trong ceton gọi là chức ceton hay **nhóm oxo**

Quinon là sản phẩm oxy hóa các diphenol. Quinon phải là một hệ thống liên hợp. Có thể xem quinon là diceton vòng chưa no. Chức ceton liên hợp với liên kết đôi của vòng. Tồn tại 1,2 -hay orto-quinon và 1,4- hay para-quinon. Không có 1,3-quinon.



1,2-hay orto-Quinon



1,4- hay para- Quinon

Aldehyd, ceton, quinon thuộc loại **hợp chất carbonyl** - chứa nhóm carbonyl

1. ALDEHYD VÀ CETON

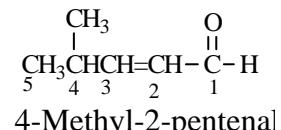
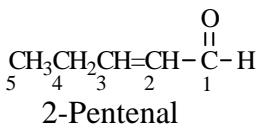
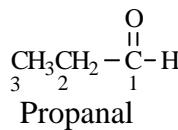
1.1. Danh pháp

1.1.1. Danh pháp của aldehyd

- *Theo danh pháp IUPAC:*

Gọi tên hydrocarbon tương ứng và thêm tiếp vĩ ngữ **al**

Tên hydrocarbon tương ứng + al

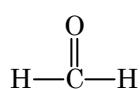


Đánh số 1 từ carbon của chức aldehyd.

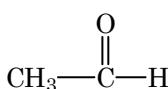
- *Tên thông thường:*

Gọi theo tên thông thường theo acid tương ứng.

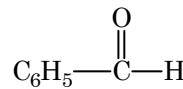
Aldehyd + Tên acid tương ứng hay Tên gốc Acyl RCO- + aldehyd



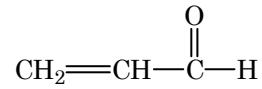
Aldehyd formic
Formaldehyd



Aldehyd acetic
Acetaldehyd



Aldehyd benzoic
Benzaldehyd



Aldehyd acrylic
Acrolein

1.1.2. Danh pháp của ceton

- *Theo danh pháp IUPAC*

Gọi tên hydrocarbon tương ứng và thêm tiếp vĩ ngữ **on**

Tên hydrocarbon tương ứng + ON

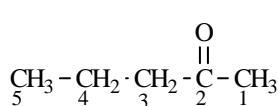
Bảng 19.1: Tên gọi và tính chất lý học của một số aldehyd và ceton

Công thức cấu tạo	Tên thông thường	Tên quốc tế	t_c°	t_s°
H-CHO	Formaldehyd	Metanal	- 92,0	-21,0
CH ₃ -CHO	Acetaldehyd	Etanal	-123,0	20,8
CH ₃ -CH ₂ -CHO	Aldehyd propionic	Propanal	- 81,0	48,8
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	Aldehyd butyric	Butanal	- 99,0	74,7
CH ₃ -CH(CH ₃)-CHO	Aldehyd isobutyric	2-Methylpropanal	- 66,9	61,0
CH ₂ =CH-CHO	Acrolein	Propenal	- 87,7	52,5
CH≡C-CHO	Aldehyd propargylic	Propinal	-	60,0

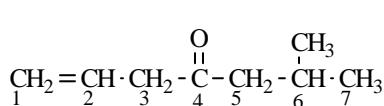
Bảng 19.1 (tiếp)

Công thức cấu tạo	Tên thông thường	Tên quốc tế	t_c°	t_s°
$\text{CH}_3\text{--CH=CH--CHO}$	Aldehyd crotonic	2-Butenal	-74,0	104,0
	Benzaldehyd	Benzaldehyd	- 56,0	179,5
	Aldehydphenylacetic	2-Phenyletanal	-10,0	190,4
	Aldehydcinnamic	3-Phenylpropenal	-	252,0
CH_3COCH_3	Aceton	Propanon	- 95,0	56,1
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_3$	Methylethylketon	Butanon	- 86,4	79,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	Diethylketon	Pantan-3	- 42,0	101,7
	Pinacolin Methyl,tert- Butylketon	3,3-Dimethyl-butanon-2	- 52,5	106,2
$\text{CH}_3\text{--CO--CH=CH}_2$	Methylvinylketon	Butenon-3	-	79,1
	-	Cyclopantanone	- 51,3	130,6
	-	Cyclohexanone	- 31,2	156,7
	-	Cycloheptanone	-	179,0
	Methylphenylketon	Acetophenone	19,6	202,3
	Diphenylketon	Benzophenone	49,0	305,4

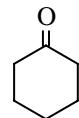
Mạch chính là mạch dài nhất chứa chức keton. Đánh số chỉ vị trí của chức keton. Số 1 bắt đầu tại carbon của mạch chính và gần chức keton nhất.



2-Pantanone



6-Methyl-1-hepten-4-on

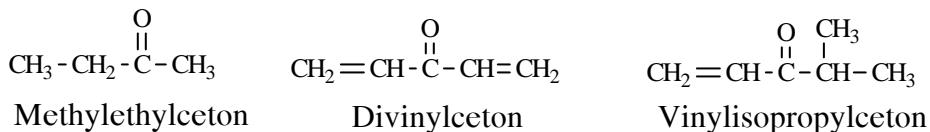


Cyclohexanone

- *Gọi theo danh pháp ceton*

Gọi tên 2 gốc hydrocarbon liên kết với nhóm carbonyl và thêm tên **ceton**.

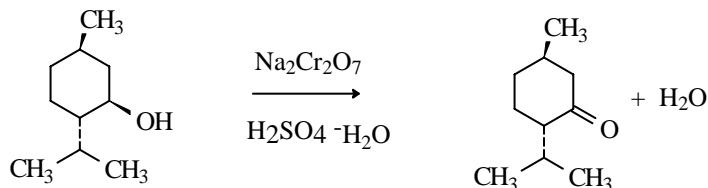
Tên các gốc hydrocarbon + Ceton



1.2. Điều chế aldehyd và ceton

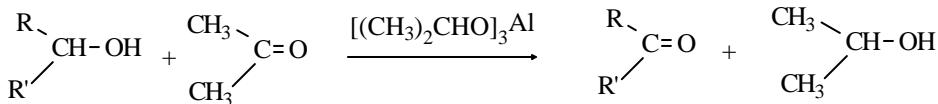
Aldehyd và ceton đều có nhóm chức carbonyl $\text{C}=\text{O}$, vì vậy phương pháp điều chế aldehyd và ceton gần giống nhau. Tuy vậy vẫn có một số phương pháp đặc thù để điều chế aldehyd và ceton.

1.2.1. Oxy hóa (hay dehydro hóa) alcol. (Xem phần tính chất của alcol).



Điều chế aldehyd và ceton bằng phản ứng oxy hóa alcol theo phương pháp Oppenhauer.

Oxy hóa alcol bậc 2 bằng aceton có xúc tác nhôm isopropylat - $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$.

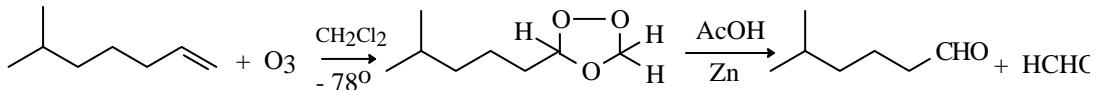


Nếu oxy hóa alcol bậc nhất RCH_2OH sẽ tạo thành aldehyd RCHO .

1.2.2. Ozon hóa alken

Thủy phân hợp chất ozonid sẽ thu được aldehyd hoặc ceton.

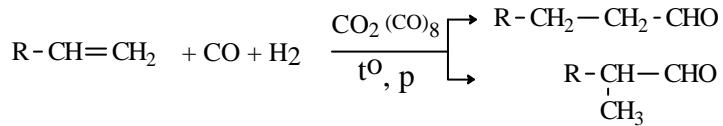
Tiến hành phản ứng ozon hóa trong dung môi diclometan ở nhiệt độ thấp. Sau đó phá vòng ozonid bằng acid acetic và kẽm kim loại thu được aldehyd.



(xem lại phần tính chất hóa học của alken)

1.2.3. Tổng hợp oxo (hay gọi là hydroformyl hóa - Phản ứng Rouelle).

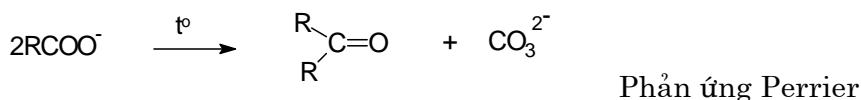
Dưới tác dụng của xúc tác dicobanoctacarbonyl CO_2 ($\text{CO})_8$ và áp suất, olefin tác dụng với hỗn hợp H_2 và CO sẽ tạo thành aldehyd.



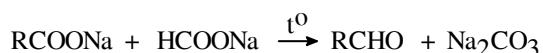
1.2.4. Hydrat hóa acetylen và alkyn (xem phần hydrocarbon alkyn).

1.2.5. Nhiệt phân muối của acid carboxylic $(\text{RCOO})_n M$

Khi nhiệt phân các muối calci, bari...của acid carboxylic ở nhiệt độ khoảng 300°C sẽ tạo thành ceton.

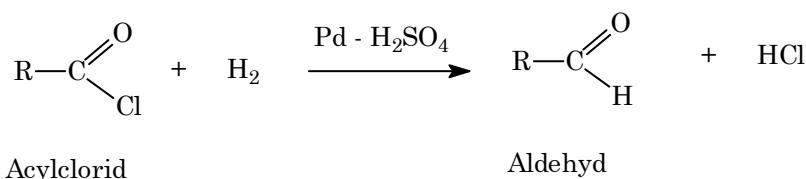


Nên sử dụng hỗn hợp 2 muối trong đó có muối của acid formic sẽ tạo aldehyd.



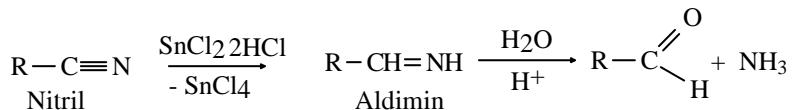
1.2.6. Tổng hợp aldehyd theo phản ứng Rosenmund (1918)

Hydro hóa hợp chất acylchlorid với xúc tác là palladi trên chất mang BaSO_4 .



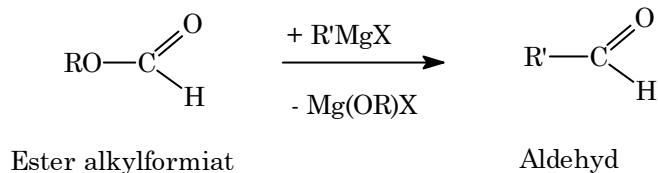
1.2.7. Tổng hợp aldehyd theo phản ứng Stephen (1925)

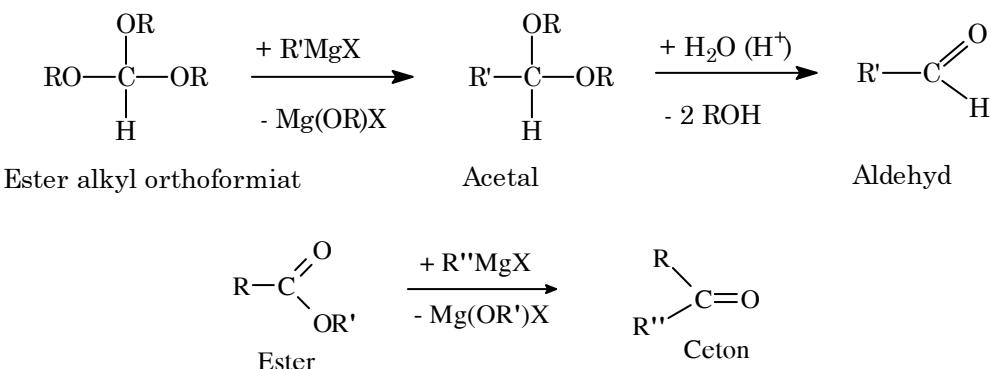
Khử hóa hợp chất nitril $\text{RC}\equiv\text{N}$ bằng thiếc clorid SnCl_2 trong môi trường acid thường tạo thành aldehyd. Phản ứng qua giai đoạn tạo chất trung gian là aldimin.



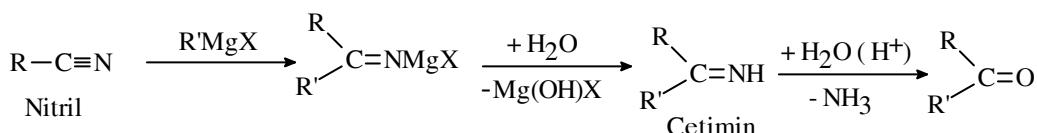
1.2.8. Phản ứng của ester với thuốc thử Grignard

Tùy theo cấu tạo của ester, khi tác dụng với thuốc thử Grignard tạo thành aldehyd hoặc ceton (xem phần hợp chất cơ kim)





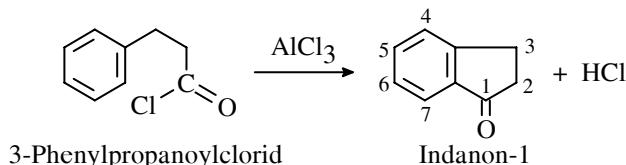
Thuốc thử Grignard tác dụng với nitril cũng tạo thành ceton.



1.2.9. Acyl hóa vào nhân thơm theo phản ứng Friedel -Craft

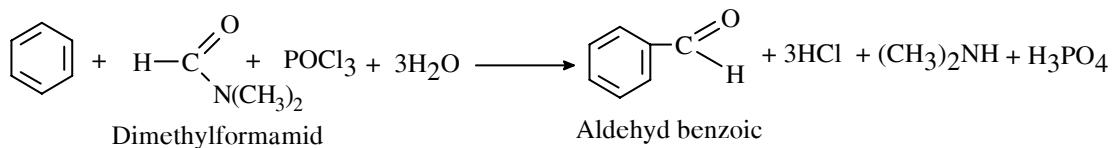
Xem lại phần hydrocarbon thơm.

Phản ứng acyl hóa theo Friedel - Crafts có thể xảy ra trong nội phân tử để tạo ceton vòng.



1.2.10. Phản ứng Vilsmeier (1927)

Các alkylformamid tác dụng với aren, phenol, ether...khi có mặt của trichloroxydphosphor POCl_3 xảy ra phản ứng formyl hóa và tạo thành aldehyd.



1.3. Tính chất lý học của aldehyd và ceton

Aldehyd và ceton là những chất lỏng hoặc rắn. Chỉ có aldehyd formic là chất khí. Aldehyd formic, aldehyd acetic, acetone tan vô hạn trong nước. Aldehyd và ceton thường có nhiệt độ sôi thấp hơn alcol tương ứng.

Vạch đặc trưng trên quang phổ hồng ngoại của nhóm carbonyl C = O trong aldehyd và ceton trong khoảng $1660-1740\text{cm}^{-1}$. Giá trị đó giảm khi có hệ thống liên hợp.

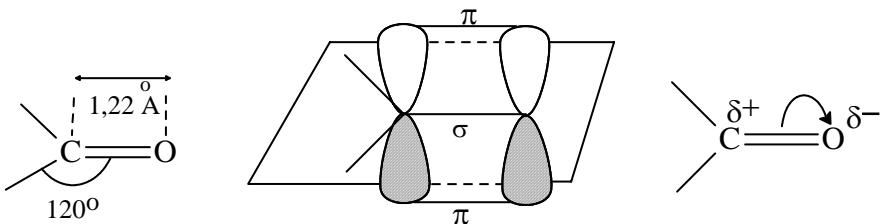
Bảng 19.2: Dao động hóa trị của nhóm carbonyl trong aldehyd và ceton

Aldehyd	$\gamma_{C=O}, \text{cm}^{-1}$	Ceton	$\gamma_{C=O}, \text{cm}^{-1}$
R-CHO	1720.....1740	R-CO-R	1700.....1725
Ar-CHO	1695.....1715.	Ar-CO-R	1680.....1700
R-CH=CH-CHO	1680.....1705	Ar-CO-Ar	1660.....1670
		R-CO-CH=CH-R	1665.....1685

1.4. Tính chất hóa học của aldehyd và ceton

1.4.1. Cấu tạo và khả năng phản ứng của nhóm carbonyl C = O

Nguyên tử carbon của nhóm carbonyl ở trạng thái lai hóa sp^2 . Nguyên tử carbon và oxy tạo 1 liên kết σ và 1 liên kết π (Hình 13-1). Độ dài liên kết C = O là $1,22 \text{ \AA}$



Hình 19.1: Cấu tạo nhóm carbonyl C = O

Nhóm carbonyl có tính chất không no và phản ứng cực đã trở thành trung tâm tấn công của những tác nhân ái nhau. Nhóm carbonyl hoạt hóa các nguyên tử hydro ở vị trí α của gốc hydrocarbon. Vì vậy xảy ra khả năng enol hóa trong các hợp chất carbonyl có nguyên tử hydro α linh động.

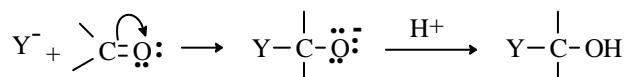
Ngược lại nhóm carbonyl sẽ làm giảm khả năng phản ứng của nguyên tử hydro trong nhân thơm.

Phản ứng của hợp chất carbonyl rất phong phú. Có 3 loại phản ứng chính:

- Phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl.
- Phản ứng thế vào gốc hydrocarbon.
- Phản ứng oxy-hoá khử.

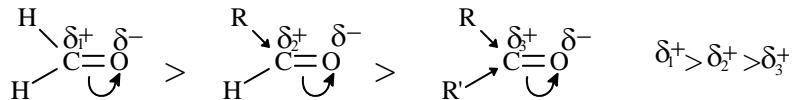
1.4.2. Phản ứng cộng hợp ái nhau vào nhóm carbonyl

Tác nhân ái nhau tấn công vào nhóm carbonyl theo các giai đoạn:



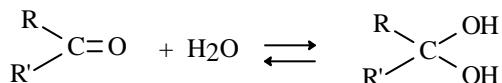
Môi trường acid thích hợp thuận lợi cho phản ứng cộng hợp vào nhóm carbonyl.

Khả năng cộng ái nhân vào nhóm carbonyl của aldehyd dễ hơn ceton. Ceton có hai gốc hydrocarbon làm giảm mật độ điện tích dương trên nguyên tử carbon và có cản trở không gian sự tương tác của tác nhân ái nhân vào nhóm carbonyl.

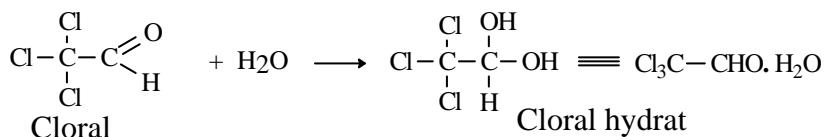


- *Gemdiol*

Aldehyd và ceton tác dụng với nước tạo thành *gem-diol*.



Gem-diol là những chất không bền. Phản ứng cộng nước là phản ứng thuận nghịch. Nếu có nhóm hút điện tử tại gốc R của aldehyd và ceton thì *gem-diol* là chất bền vững.



Formaldehyd bị hydrat hóa gần như hoàn toàn, trong dung dịch nước nó tồn tại dưới dạng *gem-diol* $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

Mức độ hydrat hóa của hợp chất carbonyl tùy thuộc vào cấu tạo.

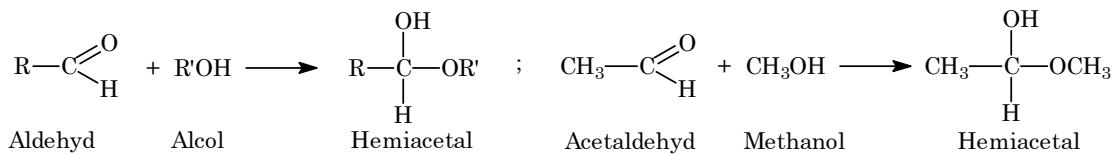
Bảng 19.3: Mức độ hydrat hóa của một số hợp chất carbonyl

Hợp chất carbonyl	Mức độ hydrat
HCHO	99,99%
CH_3CHO	58%
CH_3COCH_3	~ 0%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	vết.
Cl_3CCHO	100%
F_3CCHO	100%

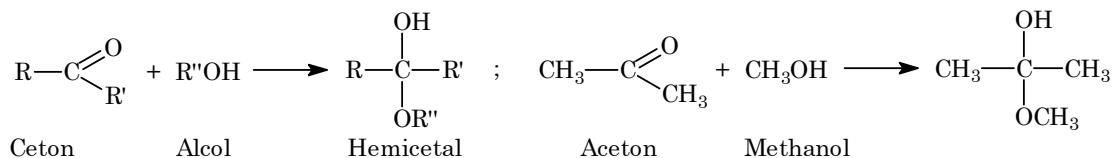
- *Acetal* và *cetal*

Cộng hợp một mol alcol với aldehyd hoặc ceton sẽ tạo thành bán acetal (*hemiacetal*, *Semiacetal*) hoặc bán cetal (*hemicetal*, *semicetal*).

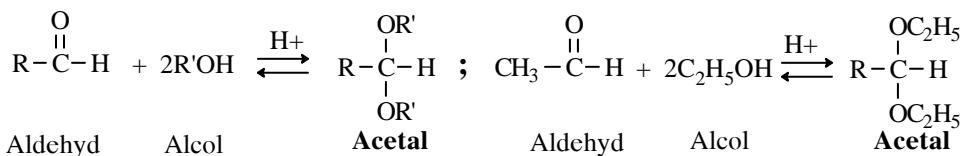
Aldehyd tác dụng với một mol alcol



Ceton tác dụng với alcol theo tỉ lệ 1: 1 về số mol:



Cộng hợp 2 mol alcol với aldehyd hoặc ceton sẽ tạo thành acetal và cetal.

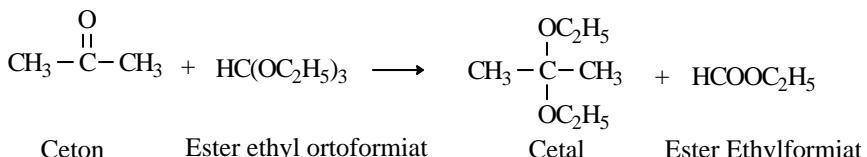


Khả năng tạo acetal phụ thuộc vào cấu tạo của aldehyd và alcol.

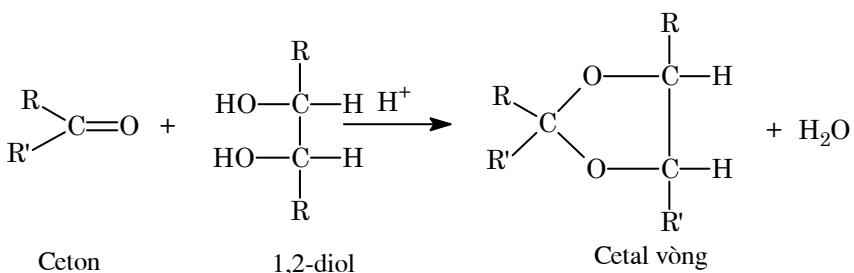
Bảng 19.4: Mức độ acetal hóa aldehyd với các alcol

Aldehyd	Mức độ		
	Ethanol	Cyclohexanol	2-Propanol
CH ₃ -CHO	78	56	43
(CH ₃) ₂ CH-CHO	71	-	23
(CH ₃) ₃ C-CHO	56	26	11
C ₆ H ₅ -CHO	39	23	13

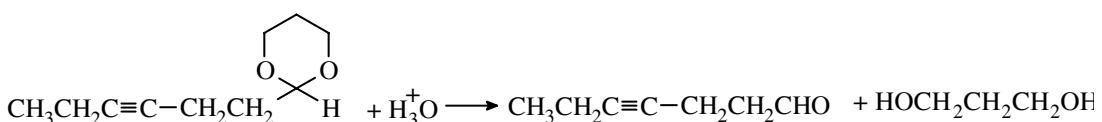
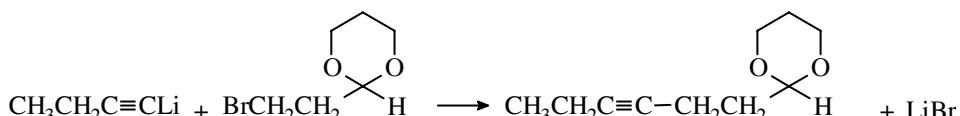
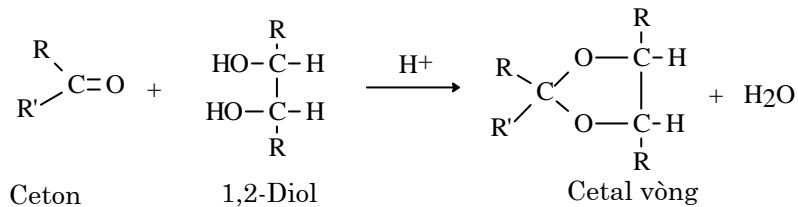
Ceton không tác dụng trực tiếp với alcol để tạo cetal. Có thể điều chế cetal bằng cách cho ceton tác dụng trực tiếp với ester orthoformic H-C(OR)₃



Ceton và aldehyd tác dụng với diol tạo cetal và acetal vòng:

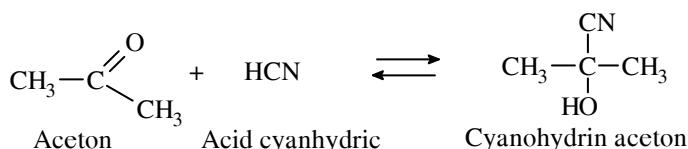
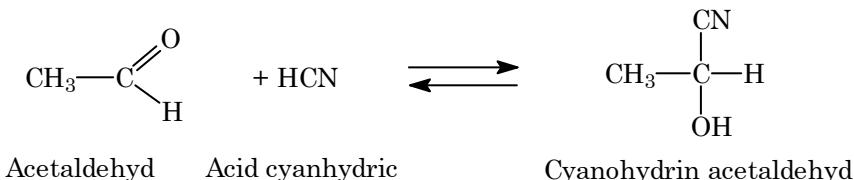


Acetal và cetal là một loại hợp chất quan trọng. Các acetal và cetal vòng có ứng dụng để điều chế những aldehyd và ceton chưa no khác.



Khi tổng hợp các chất hữu cơ, muốn bảo vệ nhóm carbonyl người ta thường chuyển nó về dạng acetal hoặc cetal.

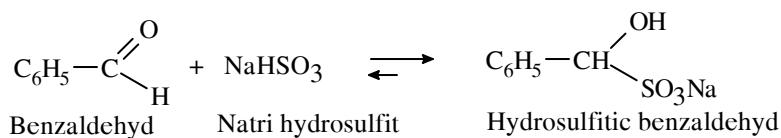
- Cộng hợp với acid cyanhydric HCN tạo α -cyanoalcol hay cyanohydrin.

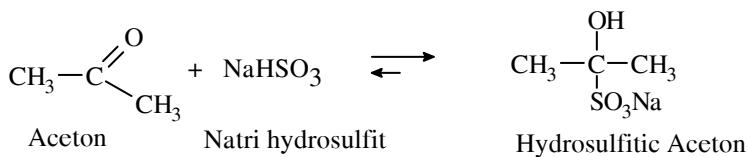


Phản ứng cộng hợp HCN với aldehyd hoặc ceton phải có xúc tác base. Base làm tăng nồng độ tác nhân ái nhén $-\text{C}\equiv\text{N}$. Hợp chất cyanohydrin được dùng để điều chế acid hydroxycarboxylic (hydroxyacid) $\text{RCH}(\text{OH})\text{CN} \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{COOH}$.

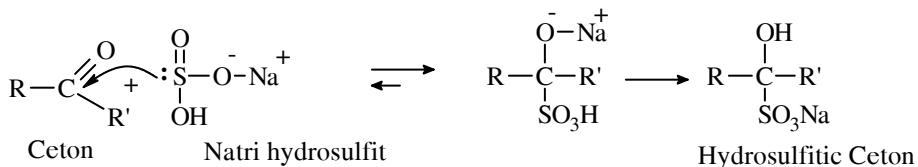
- Cộng hợp với natrihydrosulfit (NaHSO_3)

Aldehyd và ceton (methylceton) tác dụng với dung dịch đậm đặc natrihydrosulfit tạo thành sản phẩm cộng ở trạng thái tinh thể gọi là hợp chất hydrosulfitic.





Hợp chất hydrosulfitic thực chất là muối của acid α -hydroxysulfonic $\text{RCH(OH) SO}_3\text{H}$. Vì nguyên tử lưu huỳnh có tính ái nhân mạnh tác dụng với nguyên tử carbon của nhóm carbonyl theo cơ chế :

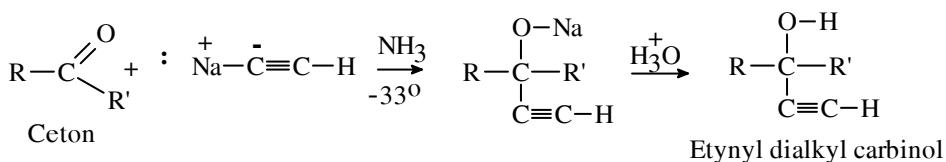
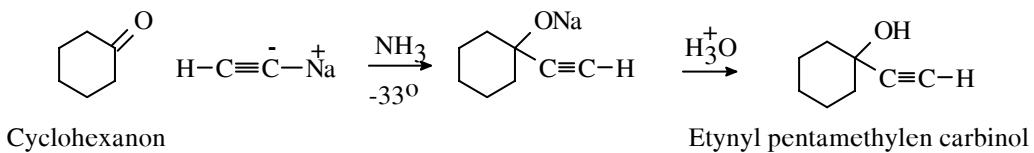


Hợp chất hydrosulfitic dễ bị thủy phân trong môi trường acid tạo thành hợp chất carbonyl ban đầu và SO_2 . Vì vậy phản ứng cộng hydrosulfitic được dùng để tách aldehyd hoặc ceton ra khỏi hỗn hợp.

Aldehyd tác dụng với thuốc thử Schiff (acid fuchsinsulfuro) tạo dung dịch có màu hồng. Phản ứng với thuốc thử Schiff chỉ đặc trưng cho aldehyd.

- *Cộng hợp với hợp chất cơ kim.* (Xem phần hợp chất cơ kim).

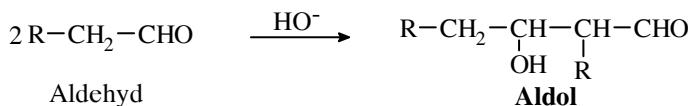
Hợp chất carbonyl cộng hợp với ion acetylid tạo hợp chất etynyl carbinol có ứng dụng để điều chế alcol loại allylic.



- *Phản ứng cộng hợp với các hợp chất có nhóm methylen linh động.*

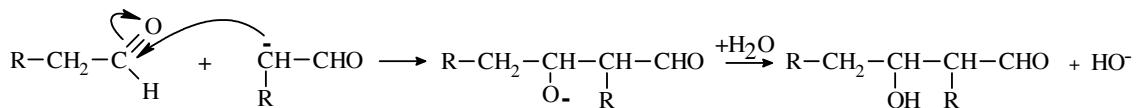
Phản ứng aldol hoá:

Các nguyên tử hydro ở vị trí α trong gốc hydrocarbon của aldehyd và ceton rất linh động. Hai phân tử aldehyd trong môi trường base loãng ngưng tụ với nhau tạo hợp chất **aldol** (hợp chất có chức aldehyd và chức alcol)

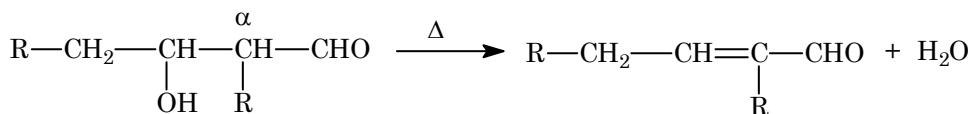


Cơ chế aldol hóa:

Liên kết C – H ở vị trí α so với nhóm carbonyl có hydro linh động tác dụng với HO^- tạo carbanion $\text{RC}^- \text{HCHO}$. Carbanion này là tác nhân ái nhau cộng hợp vào nhóm carbonyl của phân tử aldehyd thứ 2 và tạo thành hợp chất aldol.

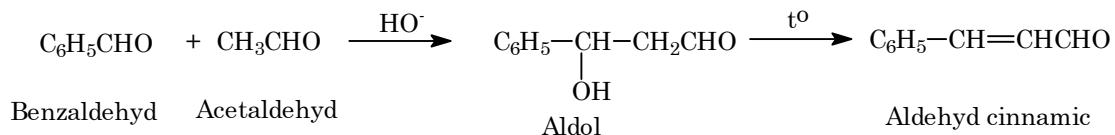


Trong hợp chất aldol còn hydro linh động ở vị trí α , dưới tác dụng của nhiệt độ, aldol bị loại một phân tử nước tạo aldehyd chưa no.

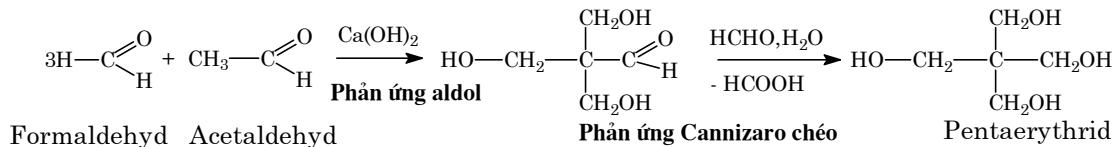


Phản ứng loại nước từ aldol theo cơ chế trên gọi là phản ứng **croton hóa**.

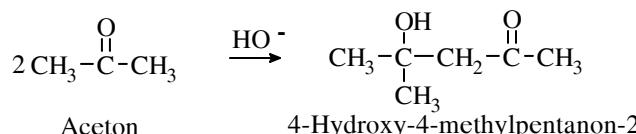
Phản ứng aldol hóa cũng xảy ra giữa 2 phân tử aldehyd khác nhau. Trong đó một aldehyd có hydro α và phân tử kia không có hydro α .



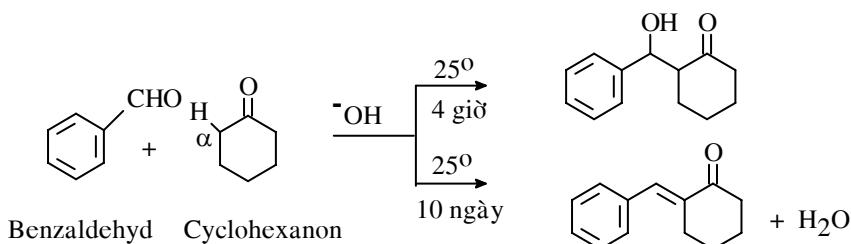
Phản ứng ngưng tụ aldol xảy ra giữa acetaldehyd và formaldehyd tạo thành pentaerythrid (có phản ứng Cannizaro chéo).

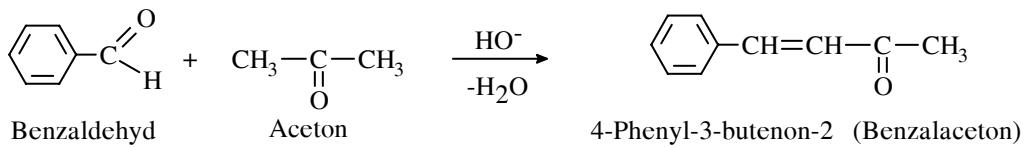


Hai phân tử ceton cũng xảy ra phản ứng kiểu ngưng tụ aldol như aldehyd.



Phản ứng ngưng tụ aldol cũng xảy ra giữa aldehyd và ceton.



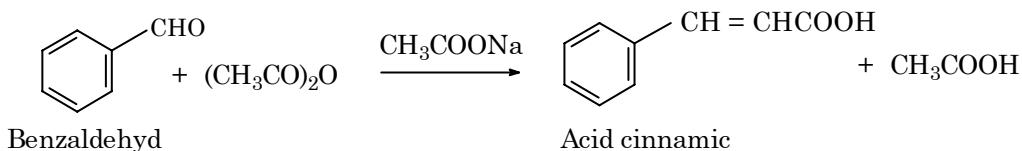


Phản ứng ngưng tụ aldol cũng xảy ra khi có xúc tác acid. Cơ chế xảy ra qua giai đoạn tạo enol. Khi aldehyd tác dụng với ceton, ceton thường đóng vai trò có hydro linh động ở vị trí α (thành phần metylen) để tạo carbanion - tác nhân cộng ái nhau.

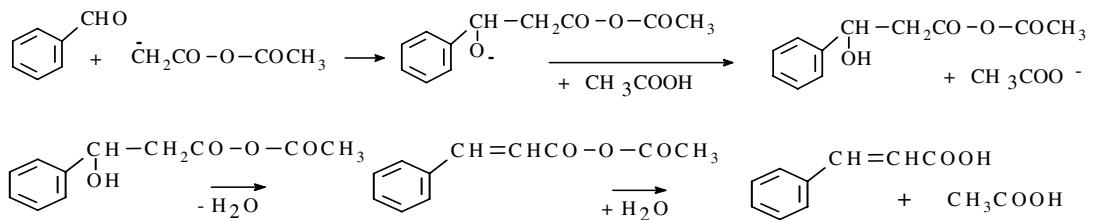
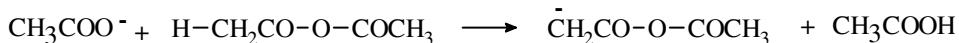
- Các aldehyd - ceton tác dụng với các dẫn xuất của acid carboxylic.

Phản ứng Perkin:

Phản ứng của aldehyd thơm với anhydrid acetic và natri acetat.



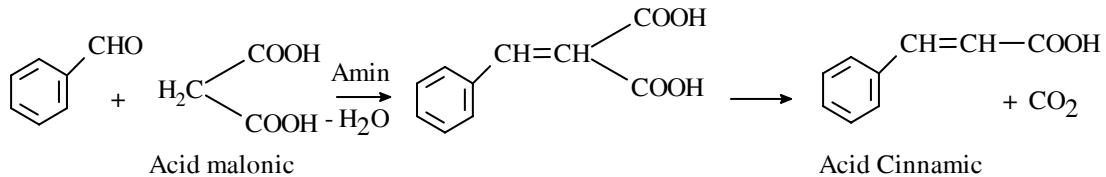
Cơ chế: Natri acetat đóng vai trò xúc tác base để tạo carbanion - tác nhân ái nhau.



Phản ứng Perkin chỉ xảy ra đối với aldehyd thơm.

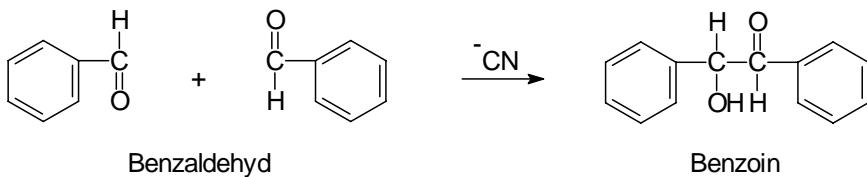
Phản ứng Knoevenagel:

Các aldehyd tác dụng theo kiểu ngưng tụ croton với acid malonic, các hợp chất có hydro linh động như $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$, CH_3-NO_2



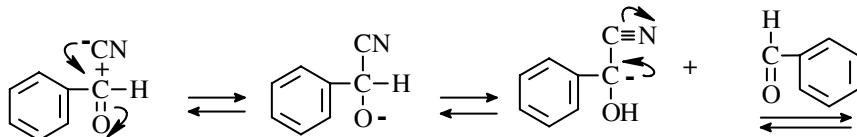
- Phản ứng ngưng tụ benzoin

Khi có mặt KCN làm xúc tác, các aldehyd thơm tham gia phản ứng đặc trưng tạo hợp chất mang chức $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-$ gọi là phản ứng ngưng tụ benzoin.



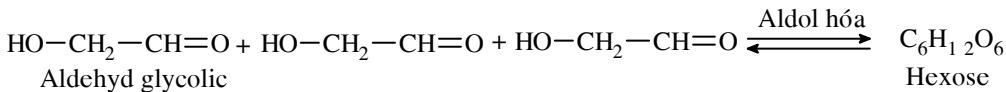
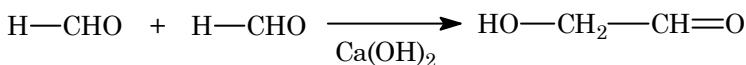
Cơ chế phản ứng:

Anion $-\text{CN}^-$ cộng vào nhóm carbonyl của aldehyd tạo thành cyanhydrin. Cyanhydrin cộng vào nhóm carbonyl của phân tử aldehyd thứ hai.



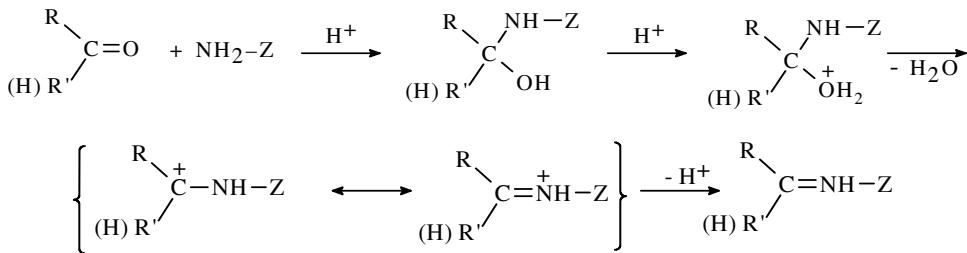
Các aldehyd không thơm RCHO khi có mặt của KCN chỉ tham gia phản ứng aldol hóa. Riêng đối với aldehyd formic khi có mặt Ca(OH)₂ hoặc TiOH có thể Acyloin hóa, nhưng sản phẩm này lại aldol hóa để tạo thành hexose.

Acyloin hóa A



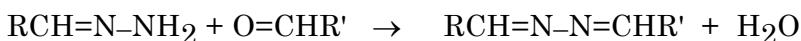
- Phản ứng cộng hợp với các chất có chức amin - NH₂

Hợp chất có dạng tổng quát $Z\text{-NH}_2$ trong môi trường acid hoặc base thích hợp để cộng hợp ái nhán vào nhóm carbonyl của aldehyd và ceton. Sản phẩm cộng hợp thường không bền, dễ bị loại một phân tử nước và tạo thành các loại hợp chất khác nhau.

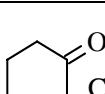
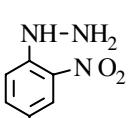
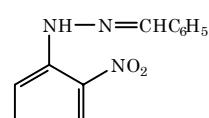


Trong bảng 19-5 trình bày các loại hợp chất của phản ứng dạng này. Chữ in đậm là tên của nhóm chức tạo thành.

Trong phân tử *hydrazon* $\text{RCH}=\text{N}-\text{NH}_2$ có nhóm $-\text{NH}_2$ tự do có thể tác dụng với phân tử có nhóm carbonyl và tạo thành hợp chất *azin* $\text{RCH}=\text{NN}=\text{CHR}'$.

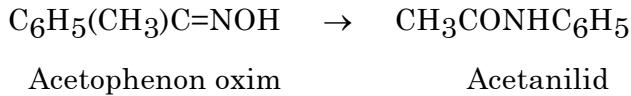


Bảng 19-5: Sản phẩm cộng - tách của Aldehyd -Ceton với hợp chất Z- NH₂

RCHO hay RCOR'	Z-NH ₂	Sản phẩm phản ứng
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	NH ₂ OH Hydroxylamin	C ₆ H ₅ CH=N-OH Oxim. Benzaldoxim
CH ₃ COCH ₃ Aceton	NH ₂ OH	(CH ₃) ₂ C=N-OH Cetoxim Acetoxim
C ₆ H ₅ COCH ₃ Acetophenon	NH ₂ NH ₂ Hydrazin	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Hydrazon Acetophenon hydrazone
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	NH ₂ NH ₂ Hydrazin	C ₆ H ₅ CH=N-NH ₂ Hydrazon Benzaldehyd hydrazone
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	NH ₂ NHCONH ₂ Semicarbazid	C ₆ H ₅ CH=N-NHCONH ₂ Carbazon Benzaldehyd semicarbazone
 Cyclohexanone	NH ₂ NHCONH ₂ Semicarbazid	$\begin{array}{c} \text{Cyclohexane ring} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \end{array}$ Cyclohexanone semicarbazone
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	NH ₂ R Amin bậc nhất	C ₆ H ₅ CH=N-R Imin Benzaldehyd imine
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	NH ₂ NHC ₆ H ₅ Phenylhydrazin	C ₆ H ₅ CH=N-NHC ₆ H ₅ Phenylhydrazon Benzaldehyd phenylhydrazone
C ₆ H ₅ CHO Benzaldehyd	 2,4-Dinitrophenylhydrazin	 2,4-dinitrophenylbenzaldehyde

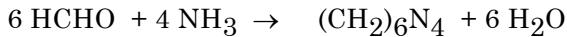
Hợp chất *aldoxim* và *cetoxim* có đồng phân hình học *syn* và *anti*.

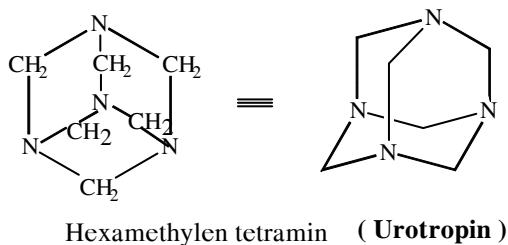
Khi có xúc tác thích hợp các cetoxim bị chuyển vị Beckmann tạo thành amid thế.



- Aldehyd formic tác dụng với amoniac tạo hexamethylen tetramin.

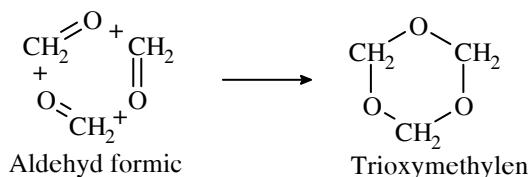
Hexamethylen tetramin (urotropin) là chất rắn có công thức $(CH_2)_6N_4$.





- *Phản ứng trùng hợp*

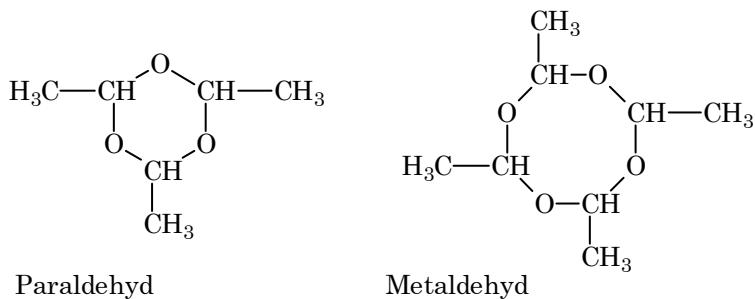
Phản ứng trùng hợp chỉ xảy ra ở một số aldehyd không vòng đầu dãy đồng đẳng. Aldehyd formic ở trạng thái khí bị trùng hợp tạo thành trimer dạng vòng.



Ở trạng thái dung dịch 40% trong nước (dd formalin), aldehyd formic bị trùng hợp thành polymer không vòng kết tủa trắng gọi là polyoxymethylen hay paraformaldehyd.



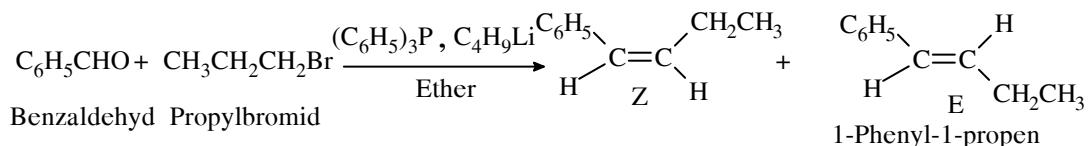
Acetaldehyd cũng bị trùng hợp ở nhiệt độ thấp khi có mặt của acid tạo paraldehyd và metaldehyd.



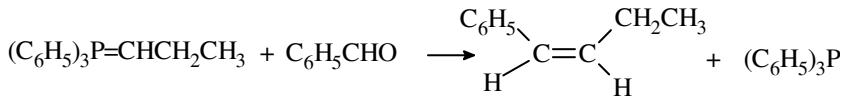
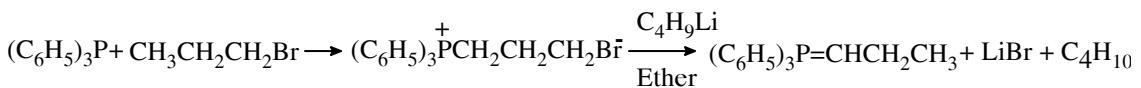
Có thể thu acetaldehyd bằng cách đun nóng paraldehyd và metaldehyd với acid.

- Phản ứng Wittig

Aldehyd tác dụng với alkylhalogenid có xúc tác là hỗn hợp triphenylphosphin và lithi butyl tạo thành alken có cấu trúc lập thể xác định.



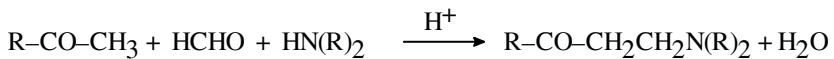
Cơ chế phản ứng:



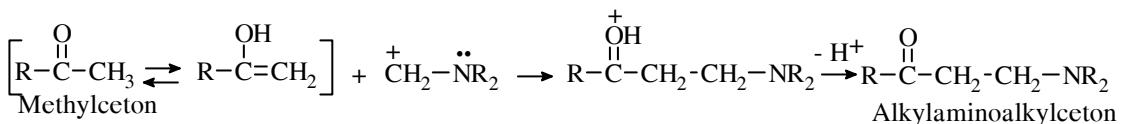
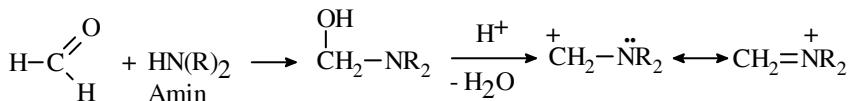
- *Phản ứng Mannich (1917)*

Là phản ứng aminometyl hoá. Gắn thêm nhóm $(R)_2NCH_2^-$ vào ceton.

Ceton có nguyên tử hydro α linh động tác dụng với hỗn hợp aldehyd formic và amin (bậc một, bậc hai) trong môi trường acid tạo thành alkylaminoalkylketon.

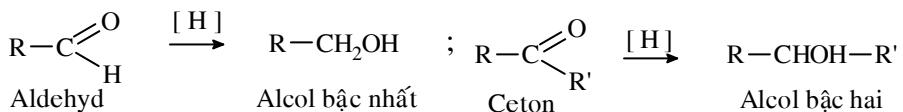


Cơ chế phản ứng:



1.4.3. Phản ứng khử

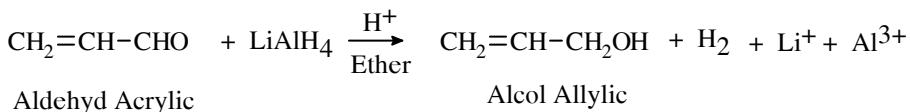
Aldehyd hay ceton bị khử hóa tạo thành alcol bậc nhất và alcol bậc hai.

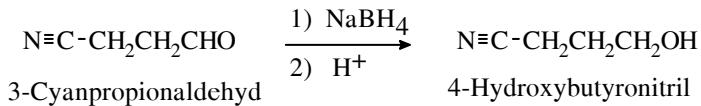
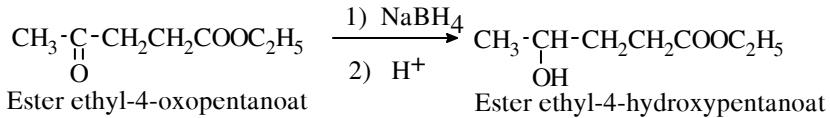
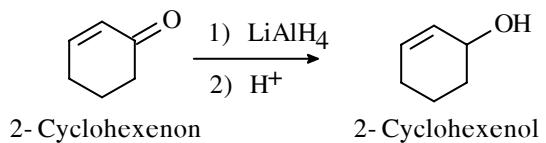


Các tác nhân khử là: Các hydrid kim loại ($LiAlH_4$, $NaBH_4$), H_2 / xúc tác.

- *Khử hóa aldehyd và ceton bằng hydrid kim loại:*

Hydro trong hợp chất hydrid kim loại có điện tích âm H^- . Có thể xem ion hydrid là tác nhân ái nhau tác dụng vào nguyên tử carbon của nhóm carbonyl để tạo liên kết $C-H$.





Các lithi nhôm hydrid, natri bo hydrid là những chất khử có tính chọn lọc cao. Các hydrid kim loại này chỉ khử hóa chức carbonyl mà không khử hóa các nhóm chức có nối đôi, nối ba khác như $-\text{HC}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOR}$.

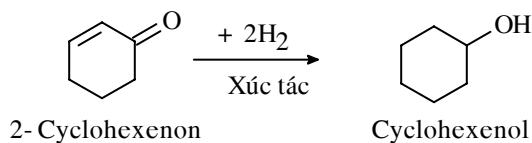
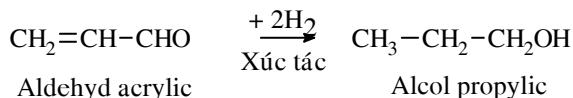
LiAlH_4 phản ứng rất mạnh và giải phóng hydro, thường tiến hành phản ứng trong dung môi ether.

NaBH_4 tác dụng nhẹ nhàng và tiến hành phản ứng trong môi trường nước -alcol.

Có thể sử dụng chất khử là diboran B_2H_6 để khử nhóm carbonyl. Nhưng diboran không chỉ khử chức carbonyl mà còn khử cả liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$.

- Khử hóa bằng hydro phân tử có xúc tác

Aldehyd và Ceton có thể bị khử hóa bằng hydro phân tử có xúc tác kim loại (Pt , Ni , Pd) để tạo alcol tương ứng.

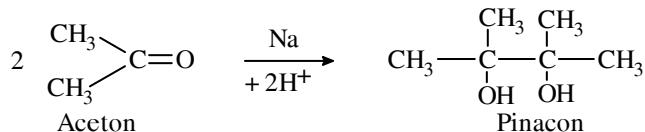


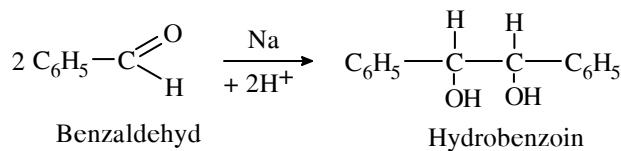
Các liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ cũng đồng thời bị khử hóa

- Khử hóa bằng kim loại

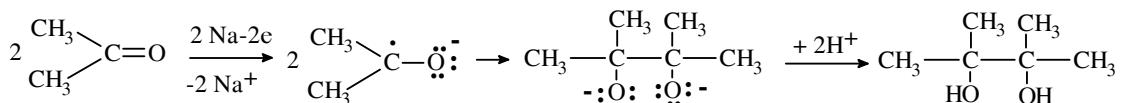
Khử hóa pinacon

Khử hóa aldehyd hoặc ceton bằng kim loại (Na , Mg) tạo thành hợp chất 1,2-diol. Đây là phương pháp điện hóa. Chất khử là điện cực kim loại.



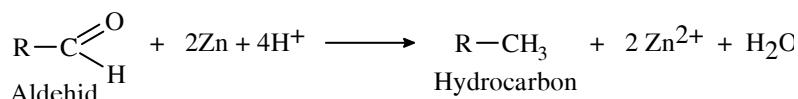
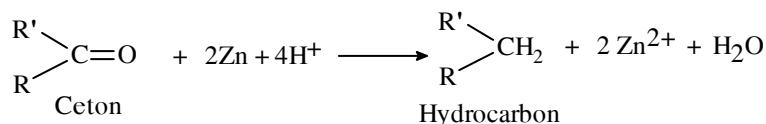


Cơ chế khử hóa pinacon:



- *Khử hóa Clemmensen (1913)*

Hỗn hống kẽm trong môi trường acid HCl đậm đặc khử hóa aldehyd -ceton tạo hydrocarbon tương ứng.

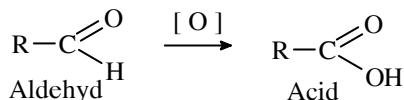


Khi khử hóa Clemmensen liên kết đôi C=C cũng bị khử theo.

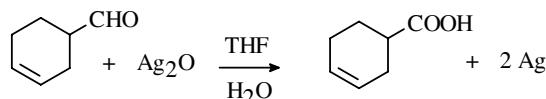
1.4.4. Phản ứng oxy hóa

- *Oxy hóa bằng các tác nhân oxy hóa vô cơ*

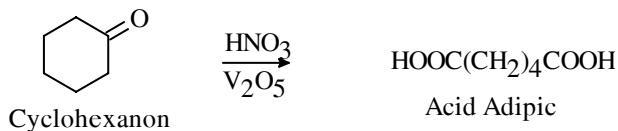
Các aldehyd bị oxy hóa tạo thành acid carboxylic.



Các chất oxy hóa là Ag_2O , H_2O_2 , KmnO_4 , CrO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

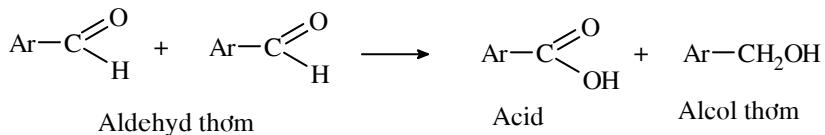


Phản ứng của aldehyd với dung dịch AgNO_3 trong amoniac tạo Ag kim loại và acid hữu cơ (phản ứng Tollens). Phản ứng của aldehyd với thuốc thử Fehling tạo oxyd đồng Cu_2O có màu đỏ gạch. Những phản ứng này được dùng để định tính hợp chất có chức aldehyd. Các ceton chỉ bị oxy hóa bằng các chất oxy hóa mạnh, mạch carbon bị cắt đứt tạo thành acid.

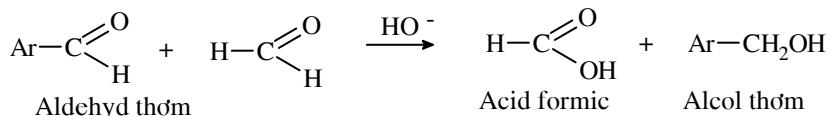


- Phản ứng Cannizaro

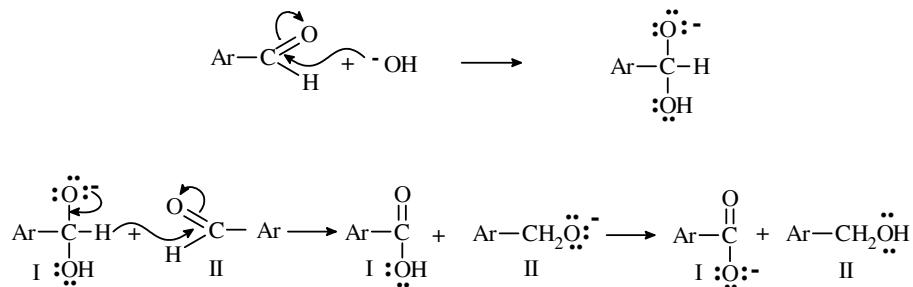
Aldehyd không có nguyên tử hydro ở vị trí α , đặc biệt là aldehyd thơm, dưới tác dụng của hydroxyd kiềm, kiềm thổ đậm đặc tạo thành alcol và acid (aldehyd có nguyên tử hydro α chỉ tham gia phản ứng aldol hóa).



Nếu hai aldehyd khác nhau đều không có nguyên tử hydro ở vị trí α , tham gia phản ứng loại này gọi là *phản ứng Cannizaro chéo*.



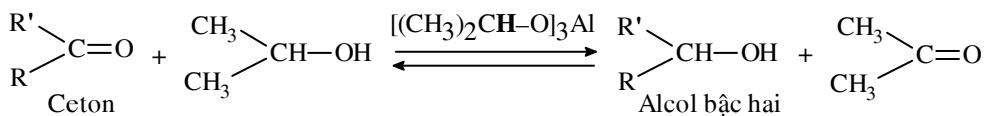
Có thể xem phản ứng Cannizaro là phản ứng oxy hóa -khử hay là phản ứng chuyển hydrid H^- từ nguyên tử carbon của nhóm aldehyd này đến nguyên tử carbon của chức aldehyd kia. Cơ chế xảy ra như sau:



Trong phản ứng Cannizaro chéo, aldehyd formic đóng vai trò chuyển hydrid H^- .

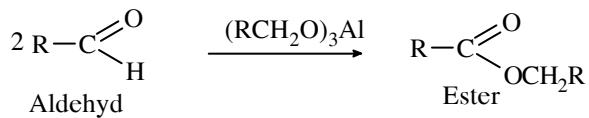
- *Phản ứng Meerwein -Pondorf-Oppenauer*

Dun nóng aldehyd hay ceton trong dung dịch isopropanol có xúc tác là isopropylat nhôm thì tạo thành alcol bậc nhất hoặc alcol bậc hai.



Đây là phản ứng oxy hóa - khử có nhiều ứng dụng trong các phản ứng của hợp chất tự nhiên để chuyển hóa chúc aldehyd, ceton thành alcol.

Nếu cho aldehyd tác dụng với nhôm alcolat thì tạo ester (phản ứng Claisen - Tishenco).

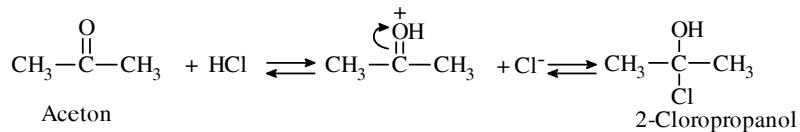


Những phản ứng này có thể xem là phản ứng chuyển dịch hydrid H- từ isopropylat nhôm $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, alcolat nhôm $(\text{RCH}_2\text{O})_3\text{Al}$ sang carbon của nhóm carbonyl trong aldehyd-ceton.

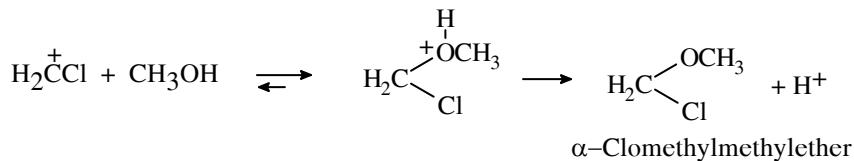
1.4.5. Phản ứng thế. Phản ứng halogen hóa

- Tác dụng với HCl

Acid HCl cộng với Aldehyd - Ceton tạo hợp chất 1,1-clorhydrin khó tách riêng ở trạng thái tinh khiết. Đây là phản ứng thuận nghịch.

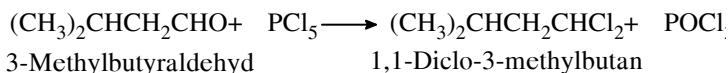
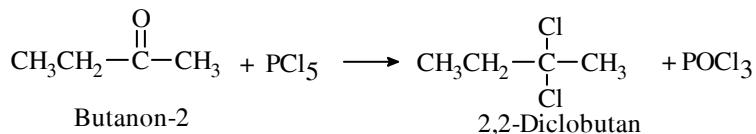


Trong dung dịch alcol, từ 1,1-halogenhydrin tạo thành α -halogeno ether. α -halogeno ether tách riêng được khỏi hỗn hợp phản ứng.



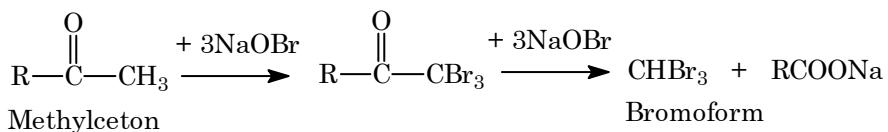
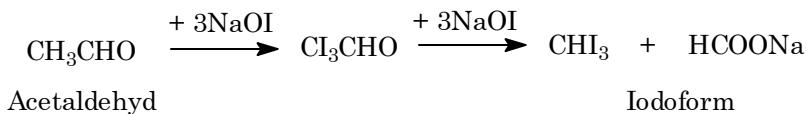
- Tác dụng với PCl_5 và PBr_3

Aldehyd và Ceton tác dụng với phosphor pentaclorid hoặc phosphos tribromid tạo gem-dihalogen.



- Phản ứng Haloform

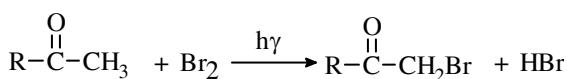
Acetaldehyd và methyl ceton tác dụng với Natri hypohalogenơ NaOX tạo haloform.



Ứng dụng phản ứng này để định tính acetaldehyd và methylceton. Người ta thường tiến hành phản ứng với hỗn hợp halogen, KOH và KI.

- Tác dụng với halogen

Ceton tác dụng với halogen có xúc tác ánh sáng, phản ứng thế halogen xảy ra đối với hydro vị trí α .



2. ALDEHYD - CETON CHƯA NO

Aldehyd - ceton chưa no có hai loại:

- Aldehyd - ceton chưa no liên hợp: $\text{RCH}=\text{CHCH=O}$, $\text{RCH}=\text{CHCOR'}$
 - Aldehyd - ceton chưa no không liên hợp: $\text{RCH}=\text{CH(CH}_2\text{)}_n\text{CH=O}$,
 $\text{RCH}=\text{CH(CH}_2\text{)}_n\text{COR'}$.

Aldehyd hoặc ceton chưa no liên hợp hoặc không liên hợp có cùng số nguyên tử carbon là đồng phân của nhau.

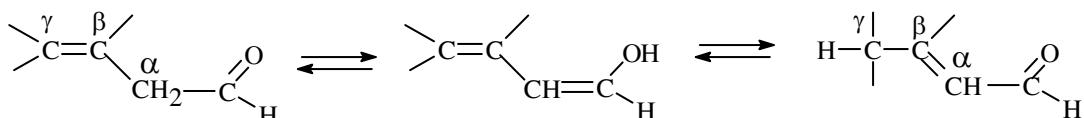


Vinylacetaldehyd

Crotonaldehyd $\Delta H = -6 \text{ kcal.mol}^{-1}$

(Đồng phân không liên hợp)

(Đồng phân liên hợp)



Đồng phân chưa no β,γ

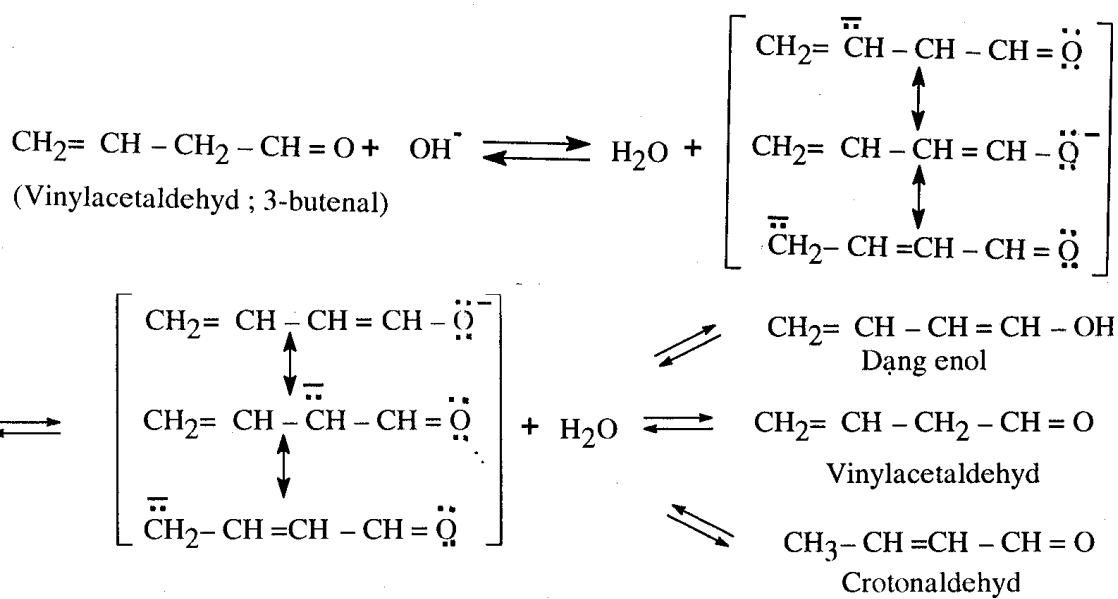
(Kém bên)

Đồng phân dạng enol

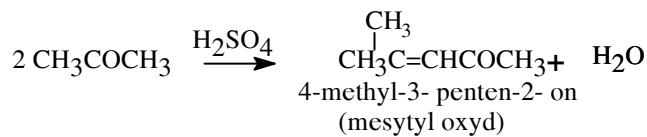
Đồng phân chưa no α , β

(Rất bền)

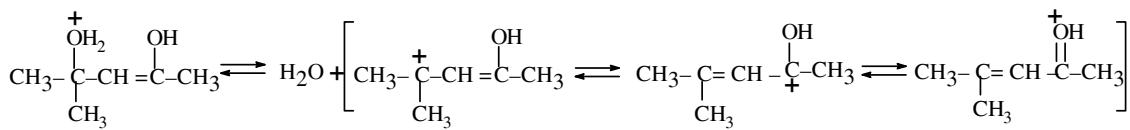
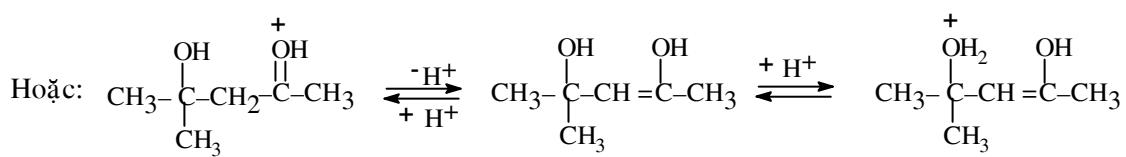
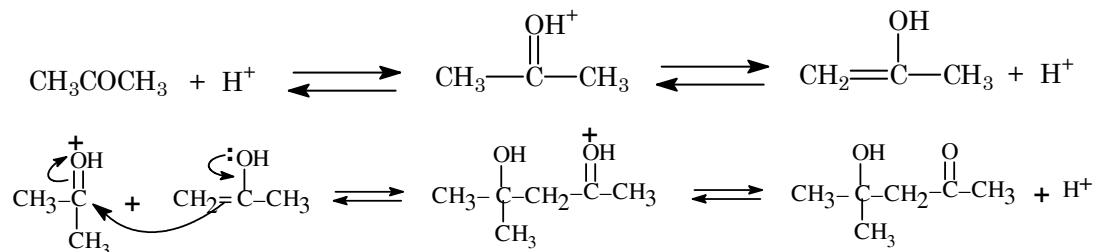
Nguyên tử hydro của nhóm methylen (-CH_2) trong phân tử vinylacetaldehyd rất linh động, vì nó ở trên carbon vị trí α so với nhóm carbonyl. Vinylacetaldehyd có sự enol hóa. Ion enolat được ổn định vì có hiện tượng cộng hưởng. (Sự enol hóa dễ xảy ra trong môi trường kiềm).

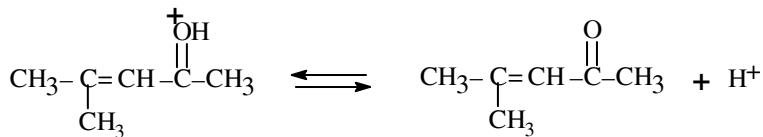


Anion tiếp nhận proton của H_2O . Proton của nước tương tác trên oxy thu được dạng enol; tương tác vào carbon α thì tạo butenal -3, nếu xảy ra ở carbon vị trí γ thu được crotonaldehyd. Trong môi trường base sự cân bằng chuyển về phía tạo crotonaldehyd là chủ yếu (99,99%). Sự ngưng tụ aldol của aldehyd hoặc ceton trong môi trường base hoặc acid thường tạo thành hợp chất aldehyd, ceton chưa no α,β .

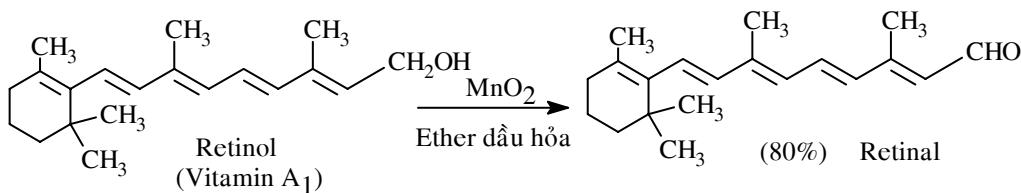


Cơ chế phản ứng:





Aldehyd và ceton chưa no α , β cũng có thể được điều chế bằng cách oxy hóa các alcol chưa no tương ứng (trong điều kiện liên kết đôi không bị oxy hóa). Các alcol chưa no được điều chế theo phương pháp Grignard.

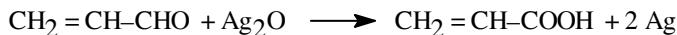
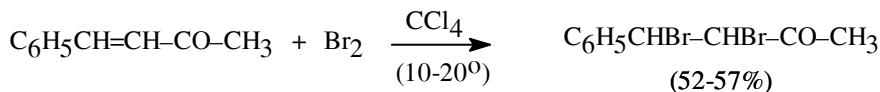


2.1. Tính chất của aldehyd - ceton chưa no

Aldehyd - ceton chưa no liên hợp thể hiện các phản ứng:

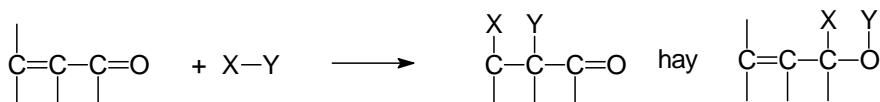
2.1.1. Phản ứng cộng hợp

Aldehyd - ceton chưa no α , β thể hiện tính chất của một alken (tính chất của liên kết C=C) cũng như tính chất của nhóm carbonyl.

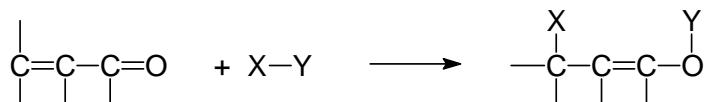


Phản ứng cộng hợp xảy ra trên 1 liên kết đôi (Cộng hợp 1, 2 thông thường) hoặc ở 2 đầu của hệ liên hợp (Cộng hợp 1, 4 do liên hợp).

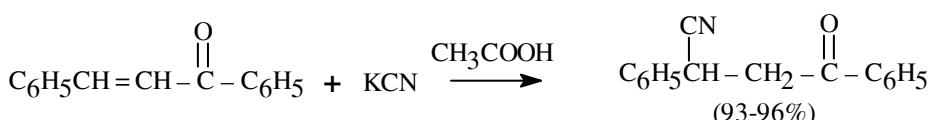
Cộng hợp 1,2

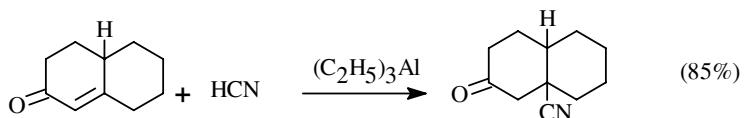


Cộng hợp 1,4

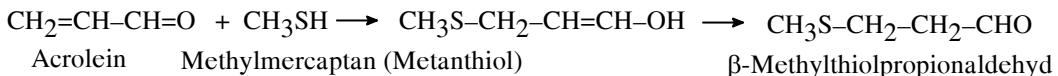
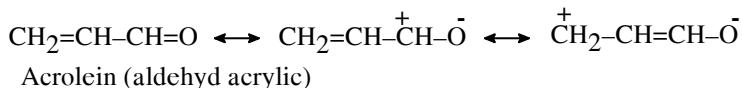


Ví dụ: Cộng hợp 1,2

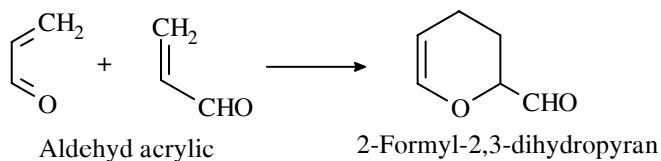




Ví dụ: Cộng hợp 1,4:

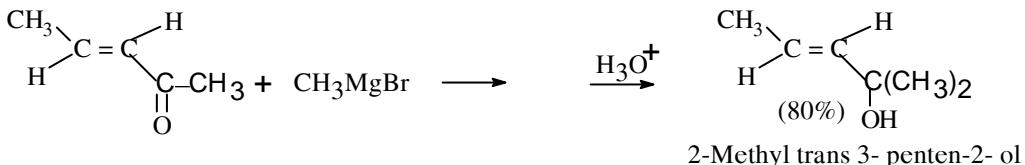


Cộng hợp Diels -Alder:

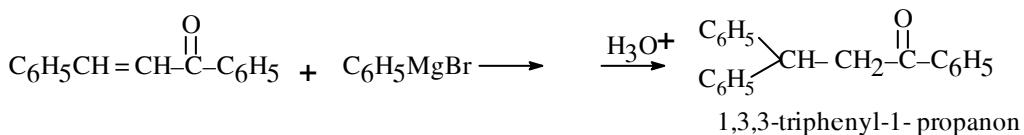


Tùy thuộc điều kiện, các hợp chất cơ kim sẽ có cộng hợp 1, 2 hoặc 1, 4 với thuốc thử Grignard. Yếu tố lập thể là quyết định chiều hướng của phản ứng.

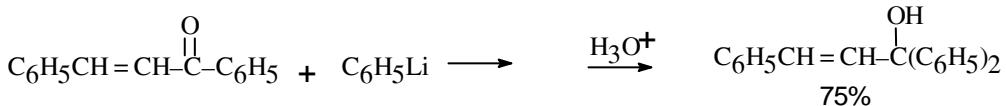
Cộng hợp 1,2



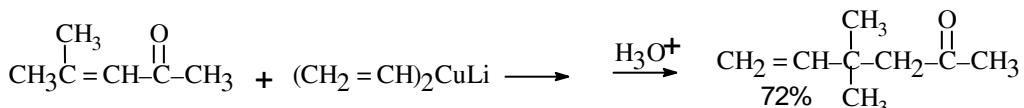
Cộng hợp 1,4



Hợp chất cơ lithi có khuynh hướng cộng hợp 1,2:

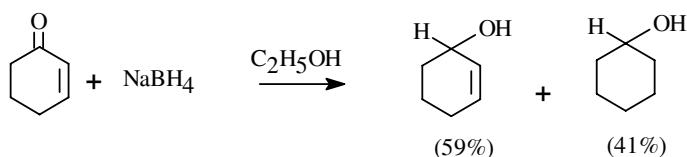
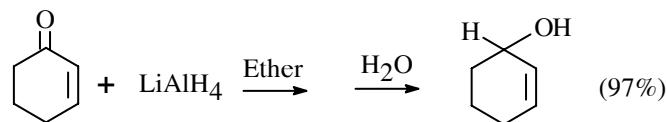


Hợp chất lithi dialkyl đồng (hợp phức) thường tạo ra sản phẩm cộng hợp 1,4:

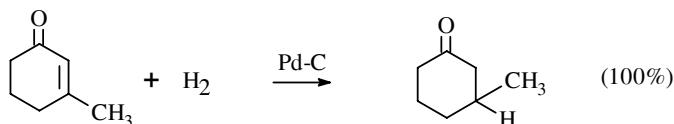


2.1.2. Phản ứng khử hóa

Khử hóa hợp chất carbonyl chưa no α , β có thể xảy ra ở liên kết đôi ($C=C$) hoặc vào nhóm carbonyl ($C=O$). Chất khử là $LiAlH_4$ cộng vào nhóm carbonyl.



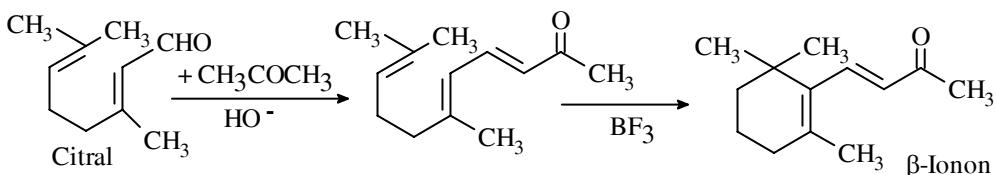
Khử hoá bằng hydro có xúc tác xảy ra chỉ ở liên kết đôi ($C=C$)



2.2. Ứng dụng của các hợp chất aldehyd -ceton chưa no

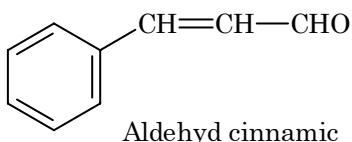
- *Citral:*

Là một aldehyd chưa no có 2 liên kết đôi. Gọi tên theo danh pháp IUPAC là 3,7-dimethyl-2,6-octadienal. Citral ngưng tụ với aceton tạo β -ionon là sản phẩm trung gian trong công nghiệp tổng hợp vitamin A.



- *Aldehyd cinnamic:*

Là thành phần chủ yếu của tinh dầu quế.



- *Methylvinylketon:*

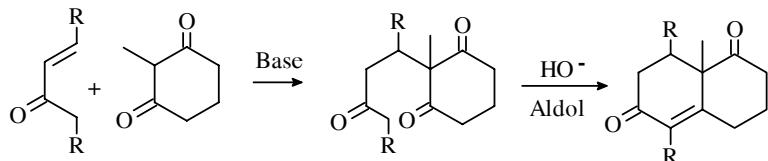
Là một ceton liên hợp; thể hiện tính chất chưa no:



Các ceton liên hợp bị hydro hóa rất chọn lọc. Với H_2 có xúc tác, nhóm carbonyl không bị hydro hóa. Khi tác dụng với $NaBH_4$ chỉ có nhóm carbonyl bị khử hóa:



Các ceton liên hợp có thể tham gia phản ứng đóng vòng với một số ceton khác:



3. ALDEHYD - CETON ĐA CHỨC

Trong phần này chỉ đề cập những hợp chất có 2 nhóm carbonyl. Đó là những hợp chất dialdehyd, diceton và hợp chất ceton aldehyd.

3.1. Hợp chất 1,2-Dicarbonyl (α -1,2-Dicarbonyl)

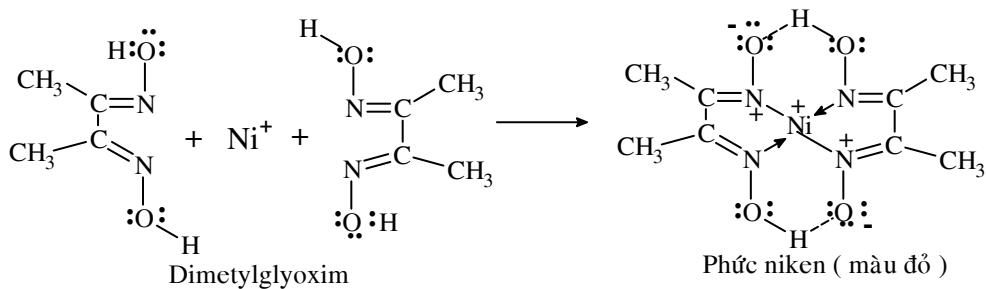
- *Glyoxal* (Aldehyd oxalic: $CHO\text{-CHO}$)

Điều chế glyoxal bằng phương pháp oxy hóa paraaldehyd bằng selen dioxyd SeO_2 hoặc oxy hóa 1,2-etadiol bằng oxy của không khí có Cu là xúc tác ở nhiệt độ 250-300°C.

- *Diacetyl* (Butadion-2,3: $CH_3\text{-CO-CO-CH}_3$)

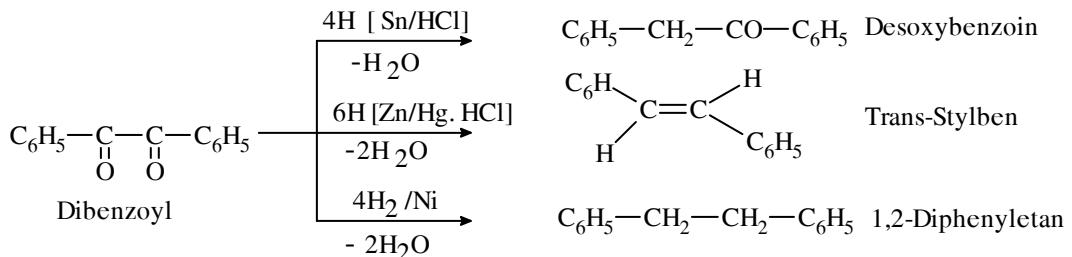
Diacetyl ngưng tụ với hydroxylamin tạo diacetyldioxim (dimethylglyoxim).

Dimethylglyoxim tác dụng với ion nikén tạo phức, khó tan, màu đỏ.



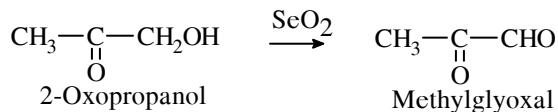
- *Dibenzoyl* (1,2-Diphenyletandion - Benzyl: $C_6H_5\text{-CO-CO-C}_6H_5$)

Oxy hóa benzoin thu được dibenzoyl. Dibenzoyl là tinh thể màu vàng, nhiệt độ nóng chảy 95°C. Khử hóa dibenzoyl trong các điều kiện khác nhau thì thu được các sản phẩm khác nhau.



- *Methylglyoxal* (2-oxopropanal: $\text{CH}_3\text{-CO-CHO}$)

Methylglyoxal được điều chế bằng cách oxy hóa 2-oxopropanol (1-hydroxypropanon, hydroxyaceton) bằng selen dioxyd.

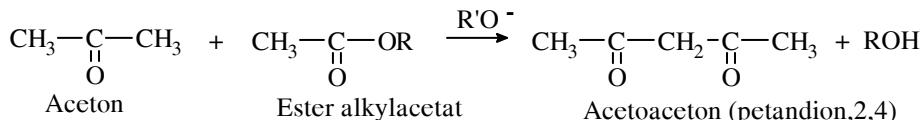


Methylglyoxal là sản phẩm trung gian trong chuyển hóa carbohydrat.

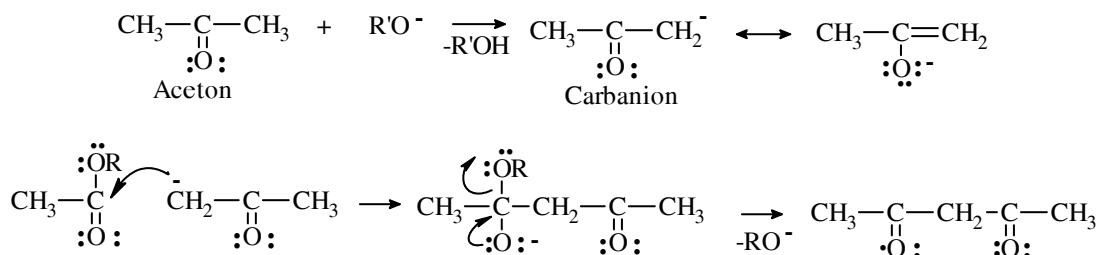
3.2. Hợp chất 1,3-dicarbonyl (β -dicarbonyl: R-CO-CH₂-CO-R')

3.2.1. Điều chế

Phương pháp quan trọng để điều chế hợp chất 1,3-dicarbonyl là phản ứng ngưng tụ Claisen. Ceton tác dụng với ester của acid carboxylic trong điều kiện có một base hữu cơ như alcolat natri RO^- , natri amidid NaNH_2 ...



Cơ chế phản ứng:

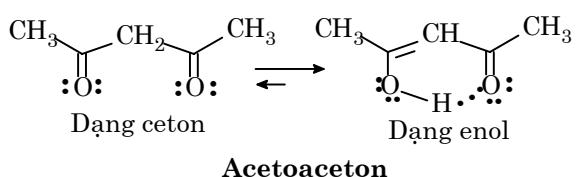
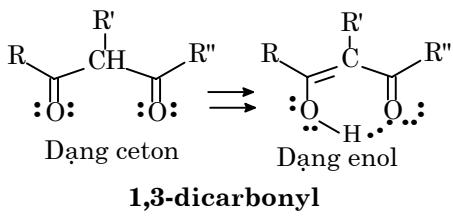


3.2.2. Tính chất hóa học

- *Tính chất hổ biến*

Hợp chất 1,3-dicarbonyl có dạng hổ biến (tautomer, mesomer) ceton-enol.

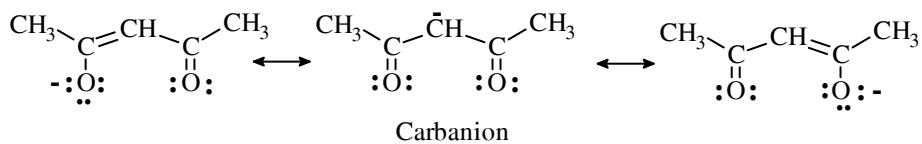
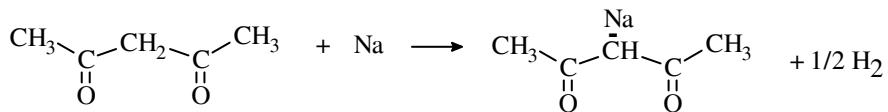
Dạng enol có hệ thống liên hợp và có khả năng hình thành liên kết hydro nội phân tử. Vì vậy hợp chất acetoaceton tồn tại chủ yếu ở dạng enol.



- Các phản ứng chủ yếu của hợp chất 1,3-dicarbonyl

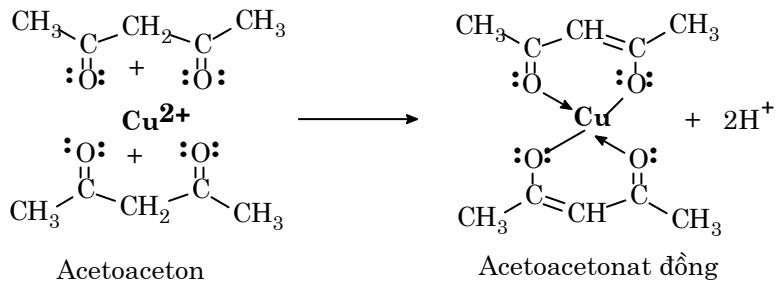
Tính acid:

Hợp chất 1,3-dicarbonyl có tính acid mạnh hơn các hợp chất 1,2-dicarbonyl và các aldehyd, ceton đơn chức. Nguyên nhân là nguyên tử hydro của liên kết C - H linh động hơn. Acetoaceton có $pK_a = 9,0$ hòa tan được trong dung dịch kiềm và tác dụng với natri kim loại giải phóng khí hydro và tạo một carbanion bền vững nhờ sự liên hợp.



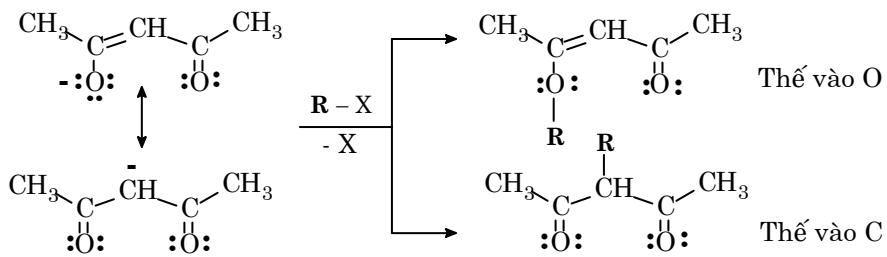
Tạo phức với ion kim loại:

Hợp chất 1,3-dicarbonyl tác dụng với các muối của kim loại nặng tạo phức bền, tan trong các dung môi hữu cơ như ether, benzen, cloroform. Acetoaceton tạo phức với Cu^{2+} thành acetoacetonat đồng có công thức sau:



- *Phản ứng thế*

Có thể alkyl hóa hợp chất 1,3-dicarbonyl. Hợp chất 1,3-dicarbonyl tác dụng với dẫn xuất halogen trong môi trường kiềm. Phản ứng xảy ra ở oxy tạo ether. Phản ứng xảy ra ở carbon tạo mạch nhánh.



- *Cắt mạch carbon*

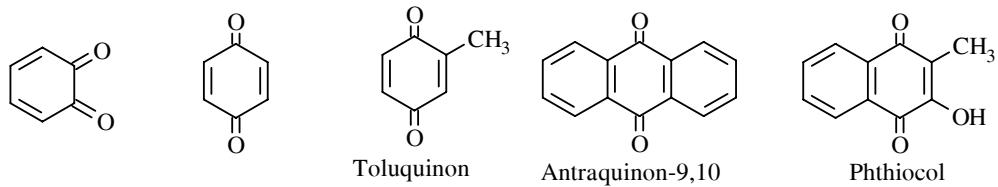
Đun nóng hợp chất 1,3-dicarbonyl với các kiềm mạnh, mạch carbon bị cắt đứt tạo thành muối của acid và ceton.



4. QUINON

4.1. Danh pháp

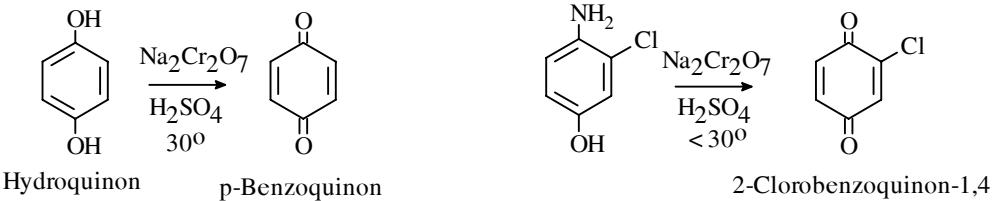
Quinon có cấu tạo như là cyclohexadiendion. Theo qui ước, gọi tên hợp chất quinon theo dẫn xuất của benzen là benzoquinon, dẫn xuất củatoluen là toluquinon... Vì vậy thuật ngữ quinon được xem là từ gốc để gọi tên những hợp chất thuộc loại này.



o-Benzoquinon; **p**-Benzoquinon; **2**-Methylbenzoquinon-1,4. **2**-Hydroxy-3-methylnaphthoquinon-1,4

4.2. Điều chế

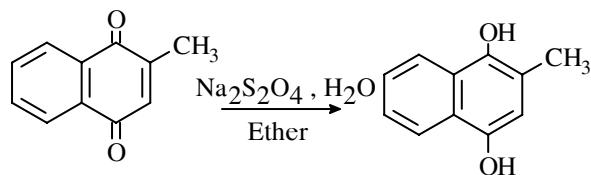
Phương pháp điều chế quinon là oxy hóa các phenol và amin thơm.



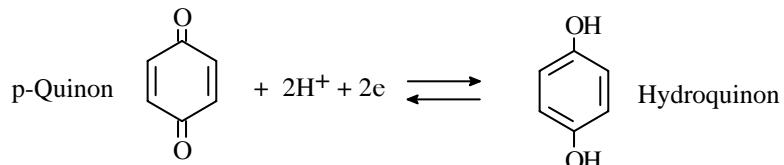
4.3. Tính chất hóa học

4.3.1. Cân bằng oxy hóa -khử.

Các hợp chất 1, 2 và 1,4-dihydroxybenzen bị oxy hóa tạo thành quinon. Ngược lại, khử hóa quinon thì tạo thành hợp chất dihydroxybenzen.



Tính chất quan trọng đó được minh họa bằng phương trình điện hóa như sau:



Hydroquinon được sử dụng làm điện cực.

Điện thế của điện cực xác định theo phương trình Nernst:

$$E = E^{0+} \frac{2,303.RT}{nF} \log \frac{[\text{Quinon}][\text{H}^+]^2}{[\text{Hydroquinon}]}$$

Quá trình oxy hóa -khử quinon -hydroquinon có nhiều ứng dụng.

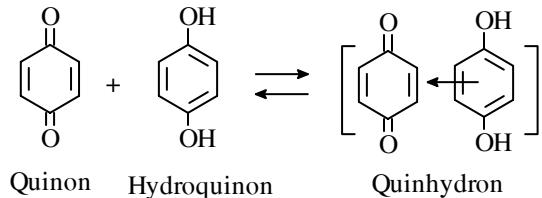
4.3.2. Phức chuyển điện tích

Phức chuyển dịch điện tích được tạo thành là sự kết hợp hai phân tử. Một phân tử cho electron và phân tử thứ hai nhận electron.

Phân tử cho điện tử là phân tử có các nhóm -OH, -OCH₃, -N(CH₃)₂, -CH₃ gắn trên nhẫn benzen.

Phân tử nhận điện tử có các nhóm hút electron như nhóm nitro trong acid picric, quinon. Sự thay đổi màu từ các phân tử ban đầu xác nhận sự tạo phức chuyển điện tích.

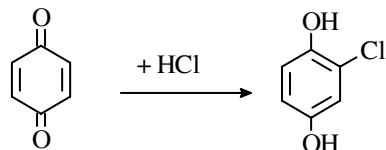
Phức chuyển điện tích quinhydrone có màu xanh lục là một ví dụ.



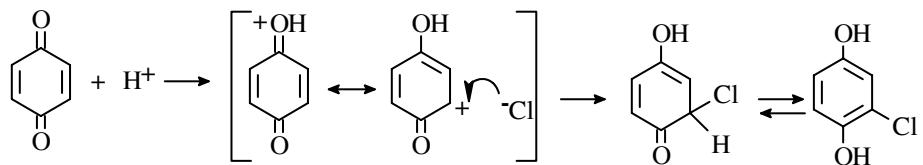
4.3.3. Các phản ứng của quinon

- *Phản ứng cộng hợp*

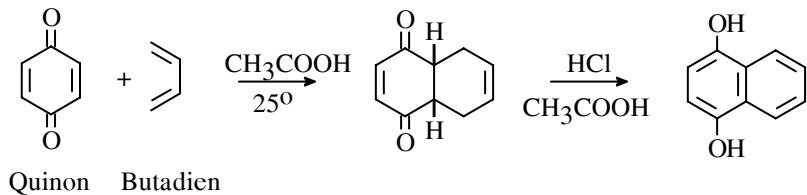
Quinon là hợp chất carbonyl chưa no, có phản ứng đặc trưng của liên kết đôi



Cơ chế phản ứng cộng HCl vào quinon.

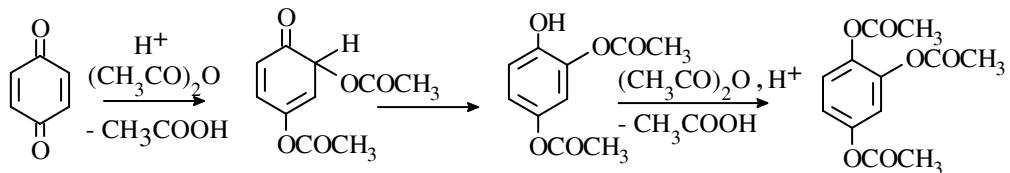


Quinon cộng hợp với các dienophyl - Phản ứng Diels -Alder.

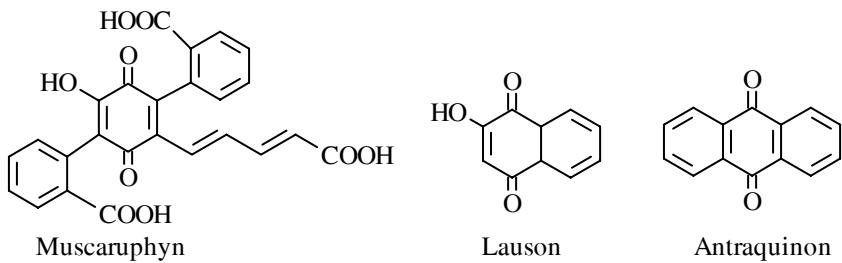


- *Phản ứng acyl hóa*

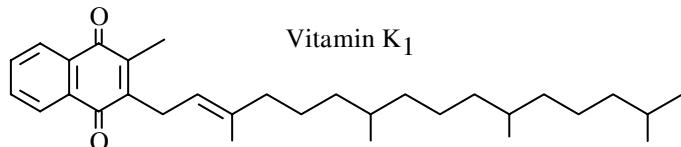
Quinon tác dụng với anhydrid acetic tạo triacetat hydroxyhydroquinon.



Các chất có cấu trúc quinon thường có màu. Quinon là thành phần cấu tạo cơ bản trong các chất màu.



Vitamin K1 có thành phần quinon.



BÀI TẬP

1. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất có tên gọi sau:
 - a. 5-Methylhexanal; b. 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; c. Butyroaldehyd;
 - d. Methylethylceton; e. Methylbenzylceton; f. Acetophenon; g. Benzophenon.
2. Từ $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ hãy tìm phương pháp điều chế phenylacetaldehyd.
3. Chọn các phương pháp thích hợp hãy điều chế các chất sau từ các nguyên liệu đã cho:
 - a. Điều chế methylethyl ceton từ sec -butanol.
 - b. Điều chế methyl n -hexylceton từ alcol caprylic.
 - c. Điều chế methyl allylceton từ acetaldehyd và allylbromid.
 - d. Điều chế aldehyd cinnamic từ acetylen và benzaldehyd.
4. So sánh khả năng phản ứng của nhóm carbonyl trong các hợp chất sau:
Aceton, diethylceton, acetaldehyd, cloral, diisopropylceton, benzaldehyd, benzophenon
5. Viết phản ứng của benzaldehyd với các chất sau:
 - a. Aceton; b- Hydroxylamin; c- Phenylhydrazin; d- Nitrometan; e-Anilin.
6. Viết phản ứng của citral với các chất sau:
 - a. H_2/Ni ; b. Zn/HCl ; c. $NaBH_4$; d. $LiAlH_4$.
7. Viết phản ứng của Acetophenon với các chất sau:
 - a. PCl_5 ; b- Cl_2 / ánh sáng; c- Hỗn hợp Br_2 , KOH, d-Semicarbazid.
8. Trình bày các cơ chế của các phản ứng sau:
 - a- Benzaldehyd $\xrightarrow{HO^- \text{ đặc}}$
 - b- Acetaldehyd $\xrightarrow{HO^- \text{ loãng}}$
 - c- p-Tolualdehyd \xrightarrow{KCN}
 - d- Benzaldehyd + Formaldehyd $\xrightarrow{HO^-}$
 - e- Benzaldehyd + Anilin \longrightarrow
9. Viết công thức cấu tạo của các chất sau:
 - a. o-Benzoquinon;
 - b. p-Benzoquinon;
 - c. Naphtoquinon-1,4;
 - d. Antraquinon-9,10
10. Trình bày các phản ứng đặc trưng của aldehyd và ceton liên hợp.
11. Người ta thường sử dụng những loại hợp chất có nhóm carbonyl loại nào để tạo phức với các ion kim loại Ni^{2+} , Cu^{2+}

Chương 20

ACID CARBOXYLIC

MỤC TIÊU HỌC TẬP

1. Gọi được tên các hợp chất acid đơn chức và đa chức.
2. Trình bày và so sánh được tính chất hóa học của acid carboxylic mạch thẳng và acid carboxylic thơm.

NỘI DUNG

1. CẤU TẠO

Acid carboxylic là những hợp chất hữu cơ có nhóm chức **carboxyl -COOH**

Có thể viết công thức nhóm carboxyl ở dạng cấu tạo khai triển, cấu tạo rút gọn hay dạng phân tử.



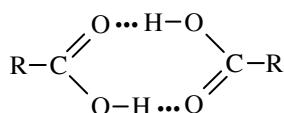
R có thể là hydro, gốc hydrocarbon aliphatic R hay gốc aryl Ar

Trong 4 orbital của nguyên tử carbon của nhóm carboxyl thì 3 orbital ở trạng thái lai hóa sp^2 ở trong cùng mặt phẳng và tạo liên kết σ với gốc R, nhóm OH và oxy. Orbital p còn lại liên kết với orbital p của oxy trong nhóm carboxyl tạo liên kết π . Độ dài và góc liên kết của acid formic được trình bày trong bảng 20-1.

Bảng 20.1: Cấu tạo của acid formic (HCOOH)

Liên kết	Độ dài	Góc liên kết	Độ góc
C=O	1,202	H-C=O	124,1°
C–O	1,343	O–C=O	124,9°
C–H	1,097	H–C–O	111,0°
O–H	0,972	H–O–C	106,3°

Ở trạng thái rắn, lỏng và ở trạng thái hơi, acid carboxylic tồn tại dạng dimer.



2. DANH PHÁP

Có 2 loại danh pháp quan trọng. Danh pháp thông thường và danh pháp IUPAC. Danh pháp thông thường phản ánh nguồn gốc của acid.

Danh pháp IUPAC:

Tên Hydrocarbon tương ứng + tiếp vĩ ngữ **OIC**

Dánh số:

Dánh số trên mạch chính dài nhất chứa chức acid. Số 1 bắt đầu từ chức acid. Nếu acid có phân nhánh thì đọc tên nhóm thế và vị trí gắn vào mạch chính.

Dùng các chữ cái α , β , γ , δ ... ω để xác định vị trí các nguyên tử carbon của mạch chính. Chữ cái α bắt đầu từ nguyên tử carbon sau nhóm acid.

Cũng có thể xem acid hữu cơ là dẫn xuất của hydrocarbon. Hydro được thay thế chức acid. Chức acid có tên gọi là carboxylic.

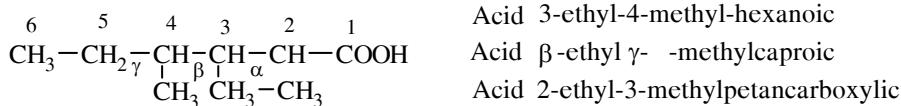
Tên hydrocarbon tương ứng với gốc R + carboxylic.

Danh pháp một số acid trình bày trong bảng 20-2.

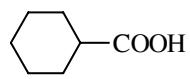
Bảng 20.2: Danh pháp và tính chất vật lý của một số acid.

Công thức	Danh pháp thông thường	Danh pháp IUPAC	t°C	t°s	pKa
HCOOH	Acid formic	Acid metanoic	8,4	101	3,75
CH ₃ COOH	Acid acetic	Acid etanoic	16,6	118	4,76
CH ₃ CH ₂ COOH	Acid propionic	Acid propanoic	-21,	141	4,87
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Acid butyric	Acid butanoic	-5	164	4,82
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Acid valeric	Acid pentanoic	-34	186	4,86
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	Acid caproic	Acid hexanoic	-3	205	4,88
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	Acid ɔnantic	Acid heptanoic	-8	223	4,89
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	Acid caprylic	Acid octanoic	17	239	4,90
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	Acid pelagonic	Acid nonanoic	15	255	-
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	Acid capric	Acid decanoic	32	270	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Acid lauric	Acid dodecanoic	44	299	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Acid myristic	Acid tetradecanoic	54	251	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Acid palmitic	Acid hexadecanoic	63	267	-
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Acid stearic	Acid octadecanoic	72	-	-
CH=CHCOOH	Acid acrylic	Acid propenoic	12,3	142	-
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	Acid metacrylic	Acid 2-methylpropenoic	16	163	-

Công thức	Danh pháp thông thường	Danh pháp IUPAC	t°C	t°s	pKa
	Acid crotonic	Acid E-2-butenoic	71,6	189	4,69
	Acid oleic	Acid Z -9-octadecenoic	16,3	-	-
	Acid elaidic	Acid E - 9-octadecenoic	45	-	-
HC≡COOH	Acid propionic	Acid propenoic	9,0	144	-
	Acid cyclopentanecarboxylic	Acid cyclopentanecarboxylic	-	-	-
	Acid benzenecarboxylic	Acid benzoic	121	249	4,17
	Acid phenylacetic	Acid 2-phenylethanoinic.	76,7	265	4,26
	Acid cinnamic	Acid-E-3-phenylpropenoic	135	300	4,44



Không phải tất cả các loại acid đều có thể gọi tên theo phương pháp có tiếp vĩ ngữ **oic**. Vì vậy có thể gọi tên theo phương pháp carboxylic. Đặc biệt với hợp chất vòng thường gọi theo danh pháp carboxylic.



Acid cyclohexanecarboxylic



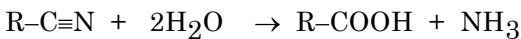
Acid 1-methylcyclohexanecarboxylic

3. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ

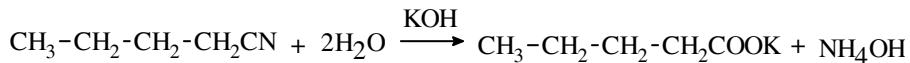
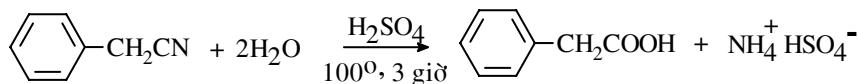
Có một số phương pháp chủ yếu sau.

3.1. Thủy phân hợp chất nitril R-C≡N

Thủy phân hợp chất nitril tạo acid và amoniac.



Phản ứng xảy ra khi có xúc tác acid hoặc base.



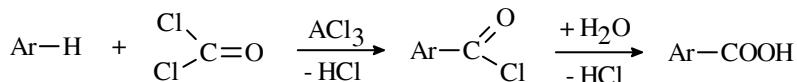
3.2. Carboxyl hóa hợp chất hữu cơ

3.2.1. Hợp chất cơ kim tác dụng với khí CO_2 tạo muối carboxylat



3.2.2. Hydrocarbon thơm tác dụng với phosgen COCl_2

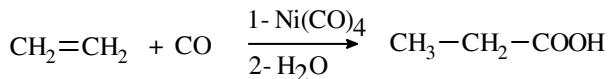
Thủy phân acylchlorid hình thành và thu được acid.



3.2.3. Natri alcolat tác dụng với carbon oxyd CO



3.2.4. Carboxyl hóa alken



3.3. Oxy hóa alcol bậc nhất và aldehyd (xem alcol, aldehyd-ceton)

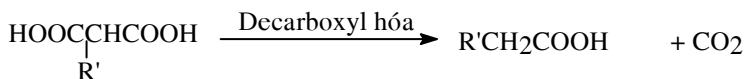
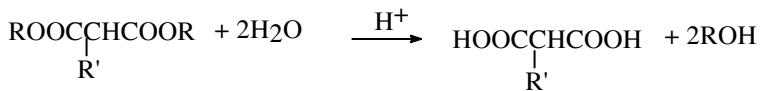
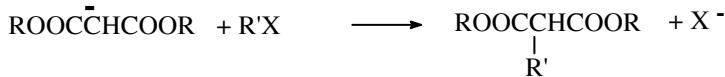
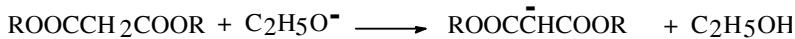
3.4. Tổng hợp acid từ ester malonat - Tổng hợp malonic

Ester malonic $\text{ROOCCH}_2\text{COOR}$ và dẫn xuất $\text{R}'\text{X}$ là nguyên liệu cơ bản để điều chế acid carboxylic. Ester malonic $\text{ROOCCH}_2\text{COOR}$ là nguyên liệu phụ trợ cơ bản để chuyển dẫn xuất halogen $\text{R}'\text{X}$ thành $\text{R}'\text{CH}_2\text{COOH}$.



Phản ứng xảy ra như sau:

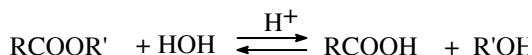
Khi có xúc tác base, ester malonic chuyển thành tác nhân ái nhán $\text{ROOC}^-\text{CHCOOR}$ và sau đó tác dụng với dẫn xuất halogen. Tiếp theo là quá trình thủy phân ester và decarboxyl hóa để tạo thành acid carboxylic.



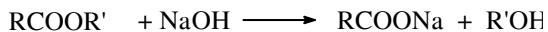
Với phương pháp này có thể điều chế các acid carboxylic có mạch carbon thẳng hoặc phân nhánh và số carbon tùy thuộc vào sự lựa chọn dẫn xuất halogen.

3.5. Thủy phân ester

Thủy phân ester trong môi trường acid thu được acid và alcol.



Thủy phân ester trong môi trường kiềm (phản ứng xà phòng hóa) thu được muối của acid và alcol.



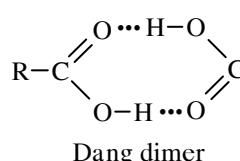
Trong thực tế ứng dụng phương pháp này để sản xuất xà phòng từ nguồn nguyên liệu dầu thực vật và mỡ động vật (xem thêm phần ester).

3.6. Sử dụng các phản ứng

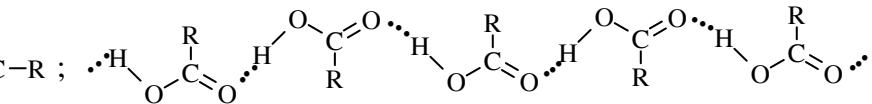
Thủy phân hợp chất trihalogen, phản ứng Perkin đều thu được acid (xem phản hợp chất halogen và phản ứng Perkin)

4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Tính chất lý học của acid carboxylic phụ thuộc rất nhiều vào sự **cộng kết các phân tử** do liên kết hydro gây nên. Liên kết hydro ở acid carboxylic bền hơn liên kết hydro của alcol vì nhóm O-H của acid phân cực mạnh hơn. Acid carboxylic tồn tại những dimer vòng ngay cả ở trạng thái hơi và tồn tại ở dạng polymer mạch thẳng.



Dạng dimer



Polymer dang thăng

Tất cả các acid carboxylic là chất lỏng hoặc rắn (bảng 20-2). Acid thơm đều là chất rắn. Nhiệt độ sôi của acid no mạch thẳng không phân nhánh tăng dần theo trọng lượng phân tử. Các acid có số carbon chẵn có nhiệt độ nóng chảy cao hơn acid có số carbon lẻ trước và sau đó.

Acid có số carbon < 4 tan vô hạn trong nước. Gốc R là gốc thân dầu (lipophile). Nhóm COOH là nhóm thân nước (hydrophile). Khi gốc R càng tăng thì liên kết hydro của nhóm carboxyl với nước không đủ lực để giữ toàn bộ phân tử acid trong nước. Các acid có số carbon >11 hoàn toàn không tan trong nước.

Trên quang phổ IR dao động hóa trị của nhóm OH trong vùng 3000-2500cm⁻¹ (trong acid không có liên kết hydro là $\gamma_{OH} = 3550\text{cm}^{-1}$). Vạch đặc trưng của nhóm C=O cũng tương tự phổ của aldehyd nhưng mở rộng hơn.

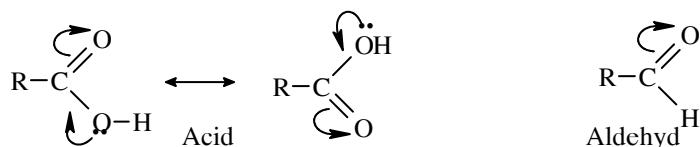
Trong vùng tử ngoại, nhóm carboxyl hấp thụ ở bước sóng ngắn hơn nhiều so với nhóm carbonyl.

Ví dụ:

Hợp chất H	λ	ϵ_{max}
CH ₃ COOH	197 nm	60
CH ₃ CHO	293 nm	12

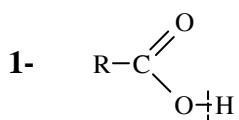
5. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Nhóm carboxyl là tổ hợp của 2 nhóm carbonyl C=O và nhóm hydroxyl (carboxy) do đó có tên gọi là carboxyl. Hai nhóm này có ảnh hưởng lẫn nhau rất mạnh do sự liên hợp của orbital π và cặp điện tử không liên kết của oxy trong nhóm OH. Kết quả là liên kết O-H của acid yếu hơn so với alcol và điện tích dương $\delta+$ của carbon trong nhóm carboxyl ít hơn so với aldehyd.

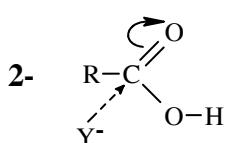


Nhóm carboxyl và gốc R có ảnh hưởng qua lại lẫn nhau.

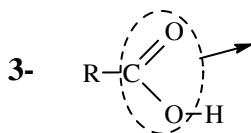
Có 4 loại phản ứng cơ bản của acid carboxylic như sau:



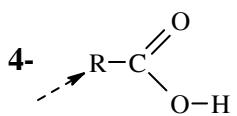
Phản ứng làm đứt liên kết O-H đó là các phản ứng: Phân ly acid, tạo muối với kim loại v.v...



Phản ứng vào nhóm carboxyl: đa số là những phản ứng với tác nhân ái nhán Y, làm đứt liên kết C-OH



Phản ứng decarboxyl
(tách nhóm carboxyl)

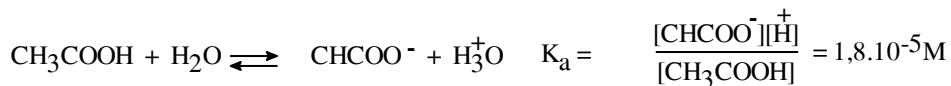


Phản ứng ở gốc hydrocarbon bao gồm những phản ứng thế ở vị trí α và phản ứng thế vào gốc thơm và phản ứng cộng.

5.1. Phản ứng làm đứt liên kết O–H

5.1.1. Sự phân ly acid carboxylic trong dung dịch

Xảy ra theo cân bằng:



Giá trị pK_a của một số acid trinh bày trong bảng 20.3.

Hàng số phân ly của acid benzoic biến đổi theo bản chất và vị trí các nhóm thế trong vòng benzen.

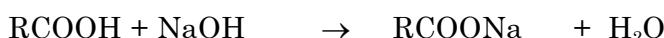
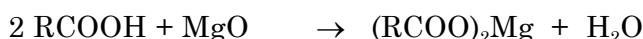
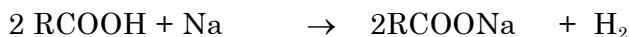
Bảng 20.3: Giá trị pK_a của một số acid benzoic có nhóm thế

Nhóm thế Vi trí	CH ₃	OCH ₃	OH	Cl	NO ₂
Para	4,37	4,47	4,54	3,98	3,43
Meta	4,27	4,09	4,08	3,83	3,49
Orто	3,91	4,09	2,98	2,94	2,17

Ion RCOO⁻ gọi là ion carboxylat. Sự phân bố mật độ điện tử trong ion carboxylat đồng đều trên 2 nguyên tử oxy và độ dài C –O đều bằng 1,27⁰ Å

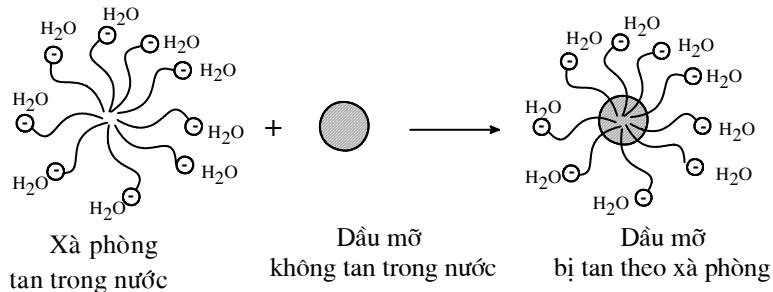
5.1.2. Tác dụng với kim loại, oxyd, hydroxyd kim loại, muối acid yếu.

Nguyên tử hydro của acid được thay thế bằng kim loại.



Muối của acid gọi là xà phòng. Xà phòng natri, kali dễ tan trong nước. Tác dụng tẩy rửa của xà phòng là do gốc R có số carbon lớn là gốc thân dầu, nhóm

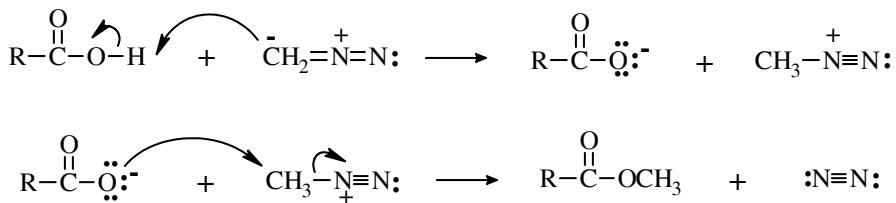
COO^- là gốc thân nước. Các phân tử nước bao quanh nhóm COO^- . Các gốc R có tác dụng bao bọc các chất bẩn, dầu mỡ không tan trong nước. Do đó các chất bẩn bị nước lôi cuốn theo xà phòng.



5.1.3. Tác dụng với diazometan tạo methylcarboxylat ($RCOOCH_3$)

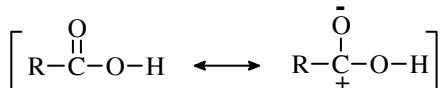


Cơ chế phản ứng:



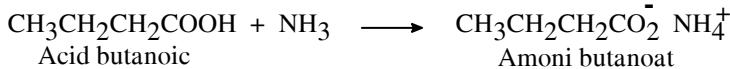
5.2. Phản ứng vào nhóm carboxyl -Phản ứng cộng và tách

Nhóm carboxyl phân cực. Mật độ điện tử tập trung trên nguyên tử oxy. Điện tích dương trên nguyên tử carbon.

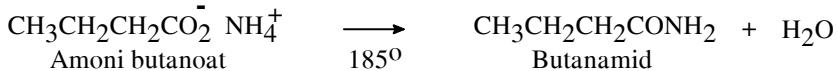


Phản ứng cộng hợp ái nhán vào nguyên tử carbon sau đó xảy ra sự tách.

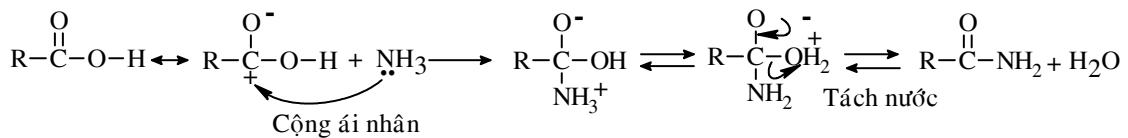
5.2.1. Phản ứng cộng ái nhân có xúc tác base. Tác dụng với amoniac.



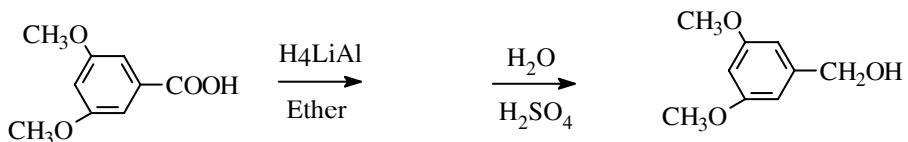
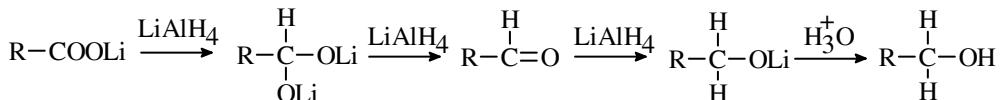
Dưới tác dụng của nhiệt độ, amoni butanoat bị tách một phân tử nước tạo butanamid.



Cơ chế chung:

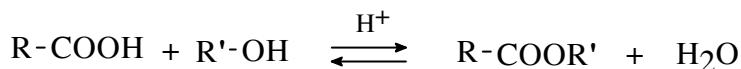


5.2.2. Tác dụng với LiAlH_4 tạo alcol bậc nhất.

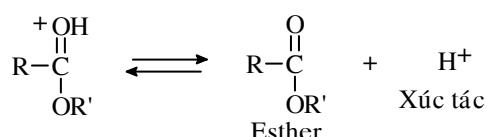
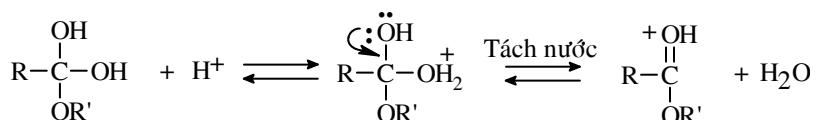
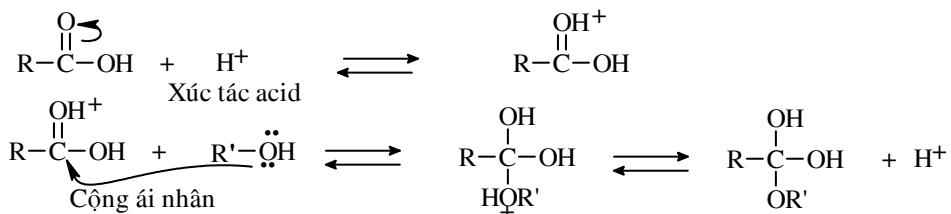


5.2.3. Phản ứng cộng hợp ái nhán có xúc tác acid - Phản ứng ester hóa

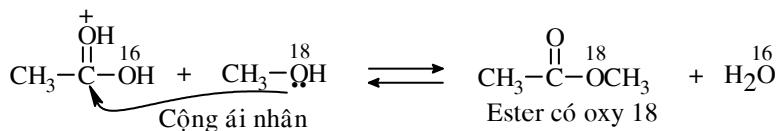
Acid tác dung với alcol tao ester. Acid vô cơ là xúc tác. Alcol là tác nhân ái nhau.



- *Phản ứng ester hóa là một phản ứng thuận nghịch.* Hỗn hợp ở trạng thái cân bằng có khoảng 65% ester và nước sinh ra, 35% acid và alcol chưa phản ứng. Hiệu suất phản ứng ester hóa phụ thuộc nồng độ của chất phản ứng hoặc phương pháp tách ester hay nước ra khỏi môi trường phản ứng (Định luật Le Châtelier). Cơ chế phản ứng như sau:

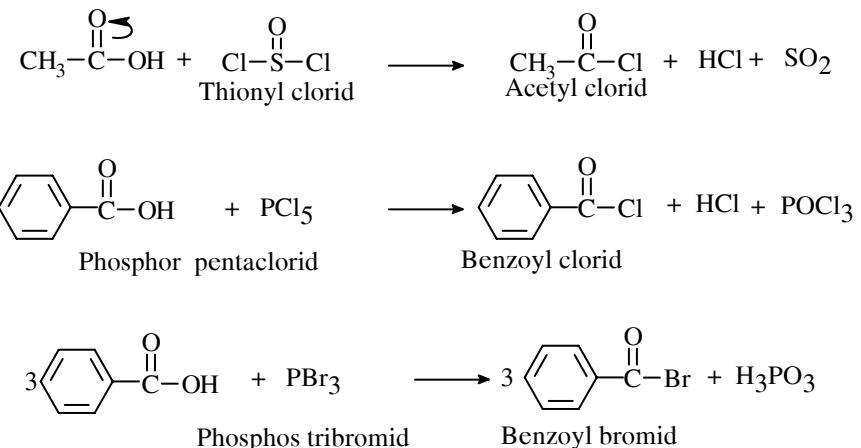


Alcol là tác nhân ái nhân được chứng minh bằng phương pháp sử dụng alcol có oxy đồng vị 18. Ester tạo thành có oxy 18, nước có oxy 16 chứng tỏ nhóm OH của acid bị tách ra.



- Phản ứng thế nhóm OH của acid bằng các halogen

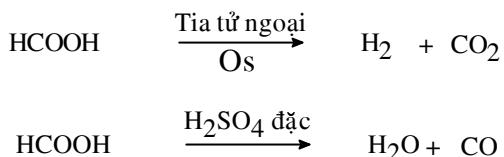
Acid tác dụng với thionylclorid SOCl_2 , phosphorpentaclorid – PCl_5 , phosphor tribromid PBr_3 tạo ra sản phẩm acylhalogenid RCOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).



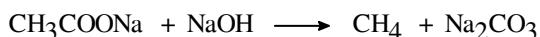
5.3. Phản ứng decarboxyl hóa (loại nhóm carboxyl)

Khả năng decarboxyl hóa phụ thuộc vào cấu tạo của acid. Acid có nhóm hút điện tử dễ bị decarboxyl hơn.

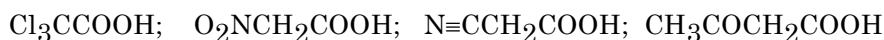
Acid formic bị decarboxyl tạo H_2 và CO_2 hoặc H_2O và CO tùy điều kiện phản ứng.



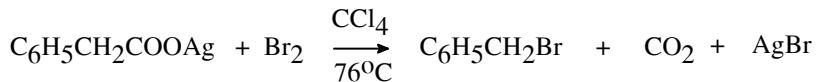
Acid acetic khó bị decarboxyl. Muối acetat bị decarboxyl hóa ở nhiệt độ cao:



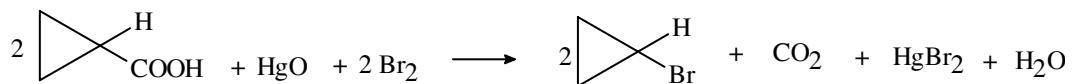
Dẫn xuất thế của acid acetic có nhóm hút điện tử dễ bị decarboxyl hóa như:



Muối bạc của acid carboxylic dễ bị decarboxyl hóa khi có mặt của brom tạo dẫn xuất halogen tương ứng (Phản ứng Hunsdiecker). Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do.



Có thể thay đổi Ag bằng thủy ngân.

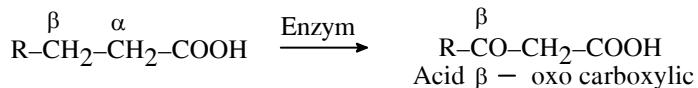


5.4. Phản ứng của gốc hydrocarbon

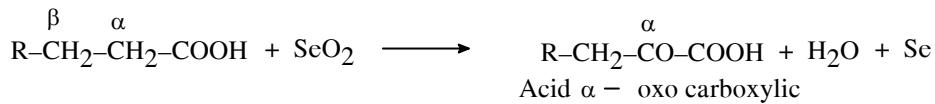
5.4.1. Phản ứng oxy hóa

Gốc alkyl có thể bị oxy hóa tạo hợp chất acid oxocarboxylic.

Phản ứng oxy hóa nhờ xúc tác men tạo acid β -oxocarboxylic đóng vai trò quan trọng trong chuyển hóa chất béo.



Chất oxy hóa là SeO_2 tạo acid α -oxocarboxylic



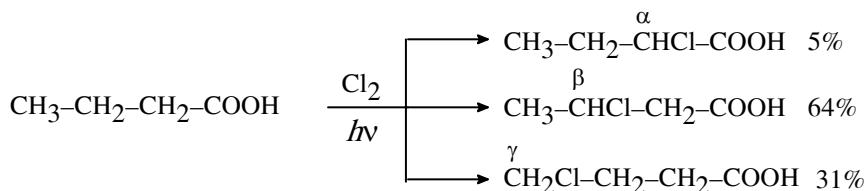
5.4.2. Phản ứng halogen hóa gốc alkyl

Phản ứng thế xảy ra ở gốc hydrocarbon có các trường hợp sau:

- Brom hóa có mặt của phosphor. Phản ứng thế xảy ra ở vị trí α .

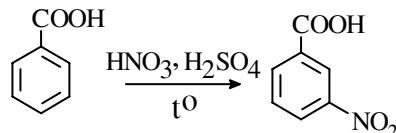


- Phản ứng clor hóa xảy ra theo cơ chế gốc. Phản ứng xảy ra chủ yếu ở vị trí β và γ và một lượng nhỏ sản phẩm thế ở vị trí α .



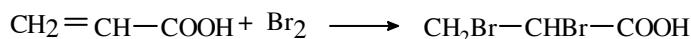
5.4.3. Phản ứng thế vào gốc thơm

Phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm của acid carboxylic xảy ra ở vị trí meta.



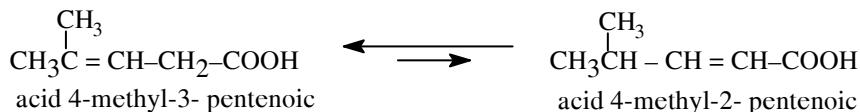
Nhóm carboxyl làm cho gốc thơm có hoạt tính thấp. Vì vậy acid benzoic không tham gia phản ứng Friedel -Craft.

5.4.4. Các acid chưa no thể hiện các phản ứng của liên kết π



6. ACID CARBOXYLIC CHƯA NO

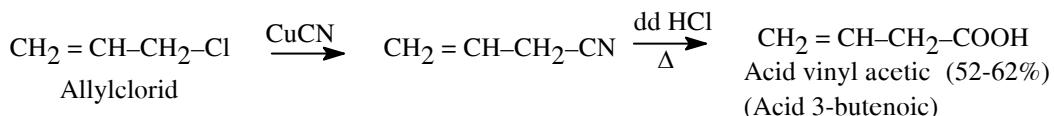
Acid không no là những acid chứa nối đôi hoặc nối ba. Một số acid chưa no trình bày trong bảng 20-2. Acid carboxylic chưa no có thể liên hợp hoặc không liên hợp. Acid carboxylic chưa no không liên hợp bền hơn acid chưa no liên hợp.



6.1. Điều chế

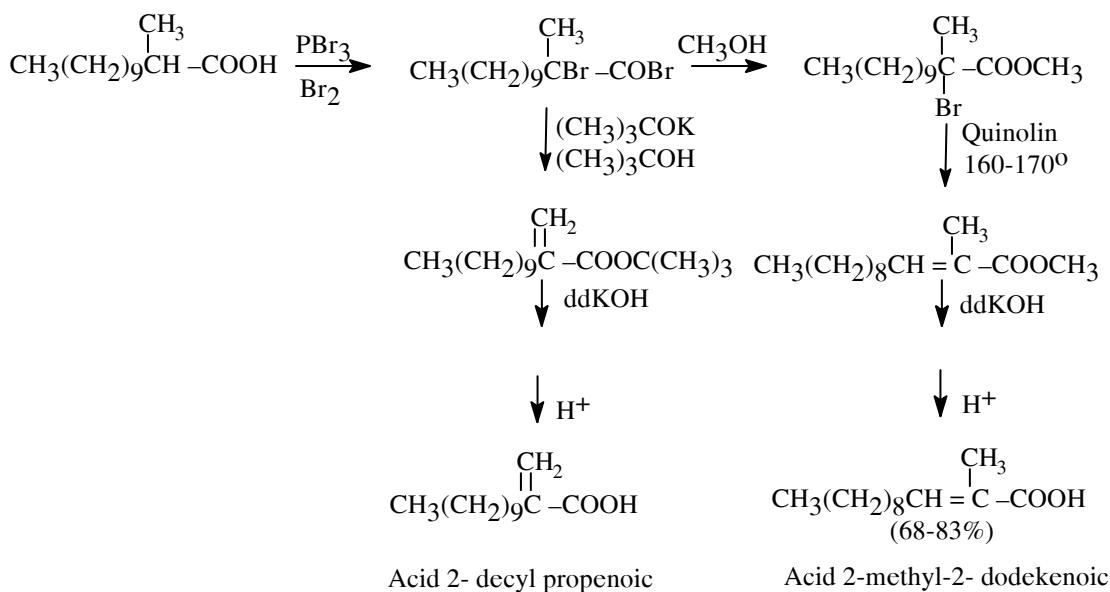
Các phương pháp điều chế acid chưa no cũng giống phương pháp điều chế alken và điều chế acid no. Acid carboxylic chưa no và các dẫn xuất của nó được điều chế từ các hợp chất chưa no tương tự.

6.1.1. Từ dẫn xuất halogen chưa no $\text{RX} \rightarrow \text{RCOOH}$



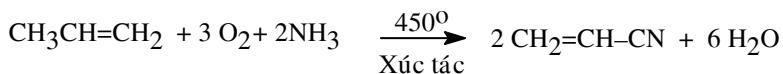
6.1.2. Tách loại HX khỏi ester hoặc α -halogenoacid

Các ester hoặc acid có halogen ở vị trí α có thể bị tách loại để tạo thành acid chưa no. Các tác nhân base có vai trò quan trọng trong quá trình tách loại để tạo ra các acid chưa no có vị trí nối đôi xác định. Ví dụ dưới đây chúng tôi điều đó:



Nhận xét:

Các base (CH_3OK ; Quinolin) có tác dụng tách loại trực tiếp để tạo liên kết đôi. Acid chưa no đơn giản nhất là propenoic (acid acrylic). Nitril tương ứng là $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$ (acrylonitril). Chúng là nguyên liệu quan trọng trong công nghiệp chất polymer. Điều chế acrylonitril bằng cách oxy hóa propen có xúc tác với amoniac.



Các ester chưa no có nhiều trong thiên nhiên. Các acid chưa no thường gặp:

Acid Oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acid Ricinoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acid Linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acid Linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

6.2. Tính chất hóa học

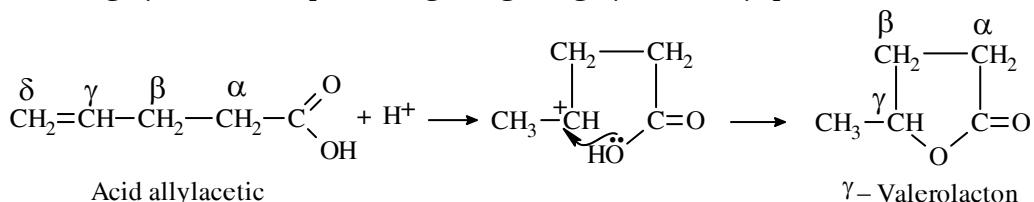
Thể hiện tính chất chưa no của liên kết π và tính chất của nhóm carboxyl.

Acid chưa no có một số tính chất đặc trưng như:

- Tính acid mạnh hơn acid no tương ứng.



- Phản ứng tạo lacton là phản ứng đóng vòng tạo ester nội phân tử.



Acid α , β chưa no khó tạo lacton. Vòng lacton bền vững khi có vòng 5, 6 cạnh.

7. ACID ĐA CHỨC - POLYACID

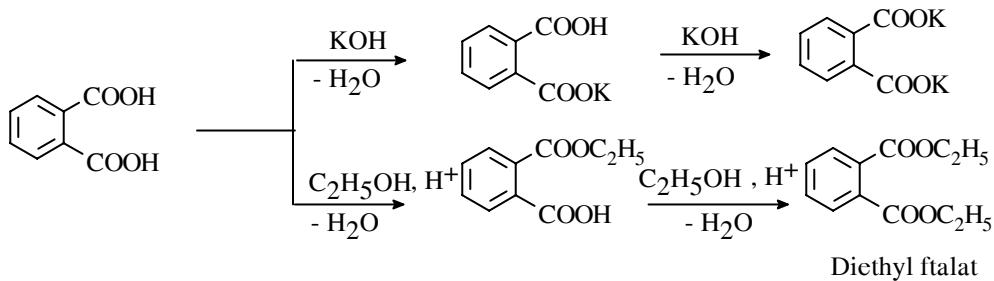
Các diacid được trình bày trong bảng 20-4.

Bảng 20.4. Công thức, tên gọi và giá trị pKa của một số diacid

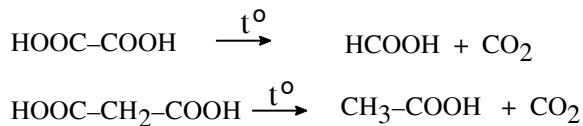
Công thức	Tên gọi	t_c^o	pKa1	pKa2
HOOC-COOH	Acid Oxalic, Etandioic	189,5	1,27	4,27
HOOC-CH ₂ -COOH	Acid Malonic, Propandioic	135,6	2,86	5,70
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Acid Succinic, Butandioic	185.	4,21	5,64
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Acid Glutaric, Pentandioic	97,5	4,34	5,27
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Acid Adipic, Hexandioic	153	4,41	5,28
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	Acid Pimelic, Heptandioic	104	-	-
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	Acid Suberic, Octandioic	142	-	-
HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	Acid Azelaic, Nonandioic	106	-	-
HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	Acid Sebacic, Decandioic	134	-	-
	Acid Maleic z-2-Butendioic	137	1,92	6,23
	Acid Fumaric, E-2-Butendioic	287	3,02	4,38
	Acid Phtalic, 1,2-Benzendicarboxylic	208	2,58	5,62
	Acid Isophthalic, 1,3-Benzendicarboxylic	346	-	-
	Acid Terephthalic, 1,4-Benzendicarboxylic	300	-	-

Tính chất hóa học

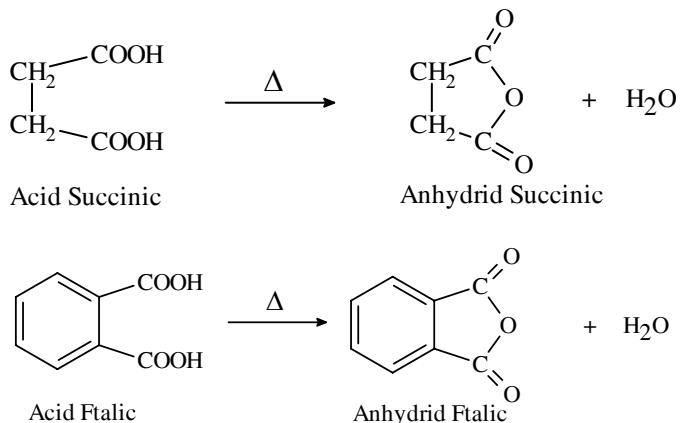
- Nhóm acid ảnh hưởng qua lại lẫn nhau.
- Tính acid của diacid mạnh hơn monoacid.
- Tính acid của diacid giảm dần khi chức acid ở càng xa nhau.
- Diacid tạo 2 muối, 2 ester.



- Acid oxalic và acid malonic dễ bị decarboxyl tạo acid đơn chức.

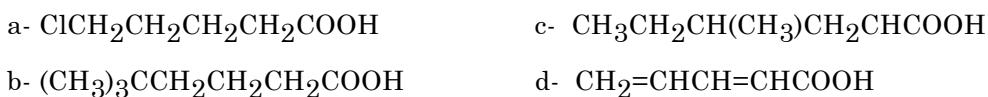


- Diacid dễ tạo thành anhydrid vòng.



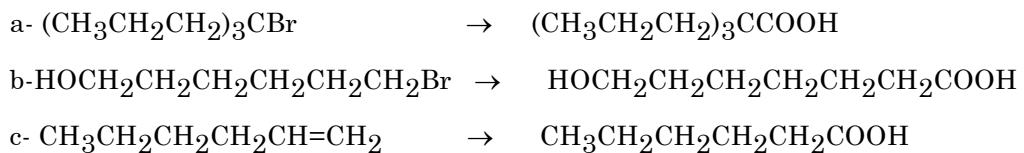
BÀI TẬP

1. Gọi tên các chất sau theo danh pháp IUPAC:



2. Acid formic có hằng số phân ly $K_a = 1,77 \cdot 10^{-4} M$. Tính giá trị pK_a . Tính nồng độ của ion formiat trong dung dịch acid formic 0,1M.

3. Hãy thực hiện các chuyển hóa sau:



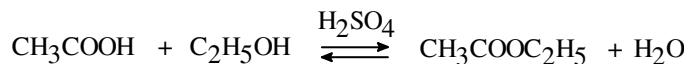
4. Viết phương trình phản ứng của acid 3-methylpentanoic với các chất sau:

- a. Diazometan trong ether.
- b. Tác dụng với NaOH và tiếp theo với methyl iodur trong dioxan.

5. Viết phương trình phản ứng của acid hexanoic với:

- a. Ethanol có mặt H_2SO_4 đậm đặc.
- b - Thionyl clorid.
- c. Phosphor pentaclorid.
- d- Phosphor tribromid.

6. Trình bày cơ chế phản ứng ester hóa.



Chương 21

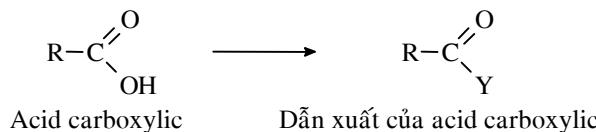
CÁC DẪN XUẤT CỦA ACID CARBOXYLIC

MỤC TIÊU

- Trình bày được sự hình thành các loại dẫn xuất acid carboxylic và nguyên tắc chung gọi tên chúng.
- Nêu được tính chất hóa học của các dẫn xuất acid carboxylic.

NỘI DUNG

Khi thay thế nhóm OH của acid carboxylic bằng những nhóm thế khác nhau thu được các dẫn xuất ở nhóm chức của acid carboxylic.



Trong bảng 21-1 trình bày các loại dẫn xuất chủ yếu của acid carboxylic.

Bảng 21.1: Một số dẫn xuất của acid carboxylic

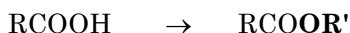
Công thức	Loại dẫn xuất acid	Công thức	Loại dẫn xuất acid
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Hal}}{\text{C}}}$ (F, Cl, Br, I)	Halogenid acid	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR'}}{\text{C}}}$	Ester
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$	Anhydrid acid	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NR}_2}{\text{C}}}$	Amid
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NHOH}}{\text{C}}}$	Acid Hydroxamic	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH-NH}_2}{\text{C}}}$	Hydrazid
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}_3}{\text{C}}}$	Azid	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitril
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{OH}$	Peroxyacid	$\text{R}-\overset{\text{R}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$	Ceten

Cũng có thể xem nitril là dẫn xuất của acid khi thay thế nhóm OH và C=O của acid bằng nguyên tử nitơ -N. Ceten cũng có thể xem là dẫn xuất của acid carboxylic.

Chúng ta sẽ nghiên cứu một số dẫn xuất quan trọng: Ester, halogenid acid, anhydrid acid, amid, nitril và ceten.

1. ESTER

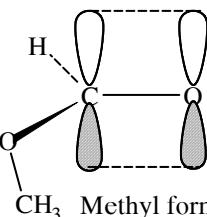
Ester là sản phẩm thế nhóm OH của acid carboxylic -RCOOH bằng nhóm alkoxy R'O của alcol (hay nhóm aroxy ArO - của phenol). Bảng 21-3 trình bày các ester.



1.1. Cấu tạo

Độ dài và góc liên kết của ester methyl formiat trình bày trong bảng 21-2.

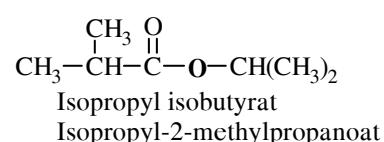
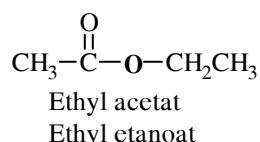
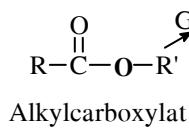
Bảng 21.2

	Độ dài liên kết (\AA)	Góc liên kết (độ)
	C=O.....1,200	H-C=O.....124,95
Methyl formiat	C(=O)-O.....1,344	O-C=O.....125,87
	C(H ₃)-O.....1,437	H-C-O.....109,78
	C(=O)-H.....1,101	CH ₃ -O-C....114,78

1.2. Danh pháp

Có thể xem ester như là một muối của acid hữu cơ. Cách gọi tên của ester là đọc tên gốc alkyl của alcol và đọc tên acid tương ứng thay "ic" của acid bằng "at"

Tên gốc alkyl của alcol + Tên của carboxylat tương ứng



Danh pháp một số ester trình bày trong bảng 21-3

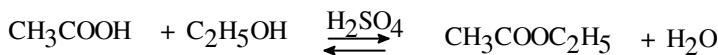
Bảng 21.3. Danh pháp và tính chất lý học của một số ester

Công thức	Tên gẫu	t_c°	t_s°	d_4^{20}
HCOOCH ₃	Methylforniat	- 99,9	31,5	0,975
HCOOC ₂ H ₅	Ethylformiat	- 80,5	54,3	0,917
CH ₃ COOCH ₃	Methylacetat	- 98,1	57,1	0,924
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Ethylacetat	- 83,6	77,1	0,901
CH ₃ COOC ₃ H ₇ n	n-Propyl acetat	- 92,5	101,6	0,887
CH ₃ COOC ₄ H ₉	Butyl acetat	- 76,8	126,5	0,882
CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	Amylacetat	- 78,5	142,6	0,871
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	Methylbutyrat	- 95,5	102,3	0,898
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Cetylpalmitat	55,5	-	0,832
C ₆ H ₅ COOCH ₃	Methylbenzoat	- 12,5	199,6	1,094
C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	Ethylbenzoat	- 34,6	212,6	1,051
C ₆ H ₅ COOC ₆ H ₅	Phenylbenzoat	70,0	314,0	1,235
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Dimethyl oxalat	- 54,0	163,8	1,148
$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Diethyl oxalat	- 40,6	185,4	1,078
CH ₂ (COOCH ₃) ₂	Dimethyl malonat	- 62,0	181,0	1,151
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \end{array}$	Dimethyl succinat	19,5	192,8	1,120
o-C ₆ H ₄ (COOCH ₃) ₂	Dimethyl ftalat	49,5	-	-

1.3. Phương pháp điều chế

1.3.1. Phương pháp ester hóa.

Xem phản alcol và acid.



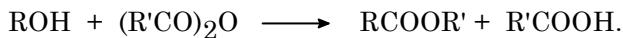
Phản ứng điều chế ester ethylacetat là phản ứng thuận nghịch có hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 4$$

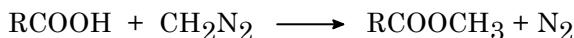
Như vậy có khoảng 66% được chuyển hóa thành ester. Muốn tăng hiệu suất ester, tức là chuyển dịch cân bằng về phía bên phải, ta có thể tăng nồng độ của

một trong 2 chất phản ứng (alcol hoặc acid) hoặc tách sản phẩm (ester hoặc nước) bằng cách chưng cất. Phản ứng ester hóa xảy ra chậm. Hỗn hợp đẳng phân tử của CH₃COOH và C₂H₅OH ở nhiệt độ phòng cần khoảng 16 năm mới đạt tới cân bằng. Để tăng tốc độ phản ứng, ngoài việc đun nóng hỗn hợp, người ta còn dùng các chất xúc tác như H₂SO₄ đậm đặc, HCl khan...

1.3.2. Acyl hóa alcol bằng anhydrid acid. Xem phần alcol

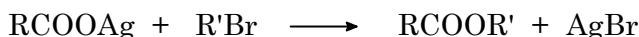
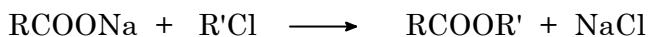


1.3.3. Acid carboxylic tác dụng với diazometan. Xem phần acid.



1.3.4. Phản ứng Claisen - Tishenco. Xem phần acid

1.3.5. Phản ứng giữa muối của acid carboxylic với dẫn xuất halogen



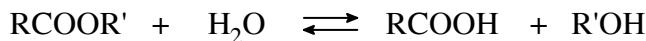
1.4. Tính chất lý học

Ester thường có mùi thơm. Ít tan trong nước. Ester có trong các loại tinh dầu, chất béo và sáp. Một số tính chất vật lý của ester trình bày trong bảng 21-3.

1.5. Tính chất hóa học

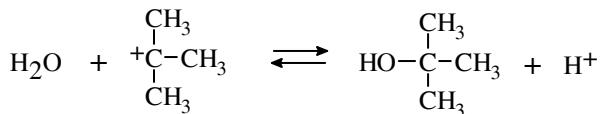
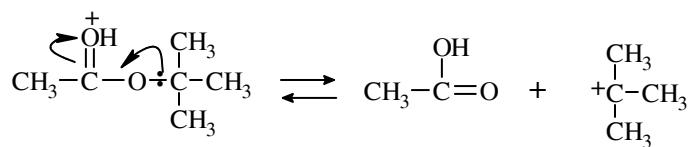
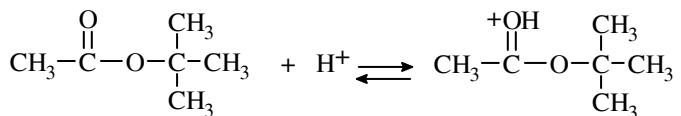
1.5.1. Phản ứng thủy phân

- *Thủy phân trong môi trường acid*



Cơ chế phản ứng thủy phân

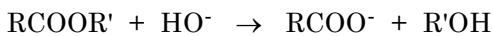
- Phản ứng ester hóa là phản ứng thuận nghịch. Đối với ester của alcol bậc nhất và bậc hai thì cơ chế thủy phân là phản ứng ngược lại của phản ứng ester hóa đã được trình bày trong phần acid.
- Đối với ester của alcol bậc ba thì cơ chế thủy phân có xúc tác acid như sau:



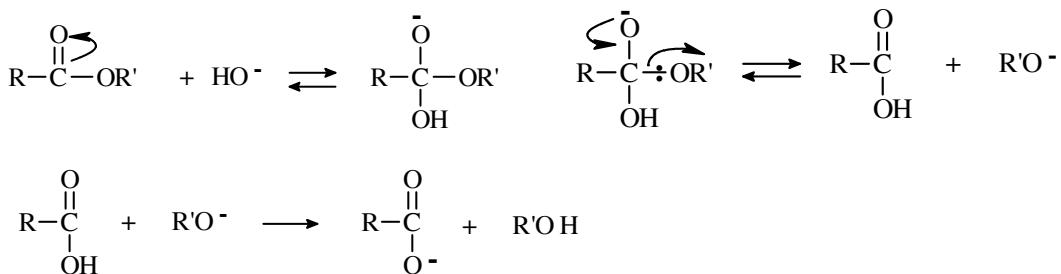
• Thủy phân trong môi trường base

Còn gọi là phản ứng xà phòng hóa.

Thủy phân ester trong môi trường base tạo muối carboxylat là phản ứng không thuận nghịch. Vì alcol tạo thành có tính acid yếu hơn tính acid của acid carboxylic.

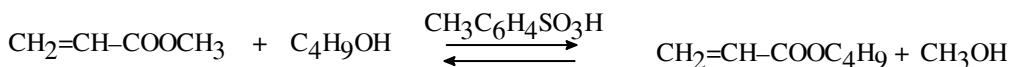
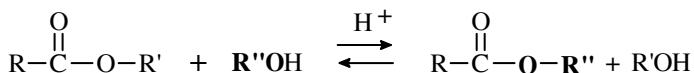


Cơ chế phản ứng thủy phân có xúc tác base.



1.5.2. Phản ứng chuyển đổi ester

Khi đun ester với alcol có xúc tác acid hoặc natri alcolat xảy ra phản ứng trao đổi ester.



1.5.3. Phản ứng với amoniac và một số dẫn xuất của amoniac

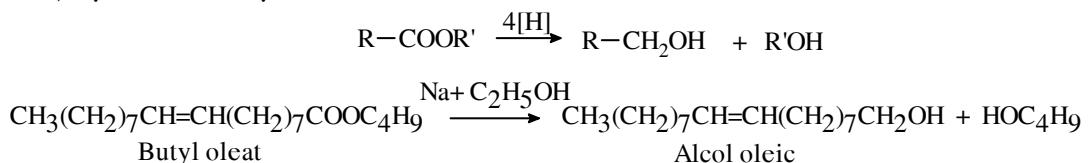
RCOOR'	$+ \text{NH}_3$	\longrightarrow	RCO-NH_2	$+ \text{R}'\text{OH}$
Ester	Amoniac		Amid	
RCOOR'	$+ \text{HNR}''_2$	\longrightarrow	$\text{RCO-NR}''_2$	$+ \text{R}'\text{OH}$
	Amin		Amid thé	
RCOOR'	$+ \text{H}_2\text{N-NH}_2$	\longrightarrow	RCO-NH-NH_2	$+ \text{R}'\text{OH}$
	Hydrazin		Hydrazid	
RCOOR'	$+ \text{H}_2\text{NOH}$	\longrightarrow	RCO-NHOH	$+ \text{R}'\text{OH}$
	Hydroxylamin		Acid hydroxamic	

1.5.4. Phản ứng với hợp chất cơ kim tao alcol bắc ba

(Xem chất cơ kim)

1.5.5. Phản ứng khử

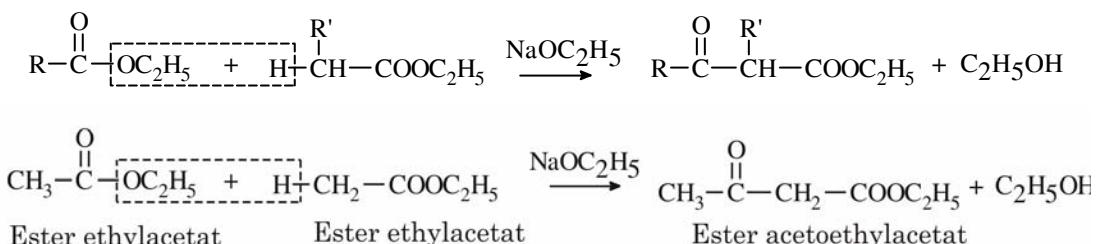
Ester bị khử bằng LiAlH_4 , NaBH_4 và hỗn hợp $\text{Na} + \text{alcol}$ (phản ứng Buve - Blanc) tạo ra alcol bậc nhất.



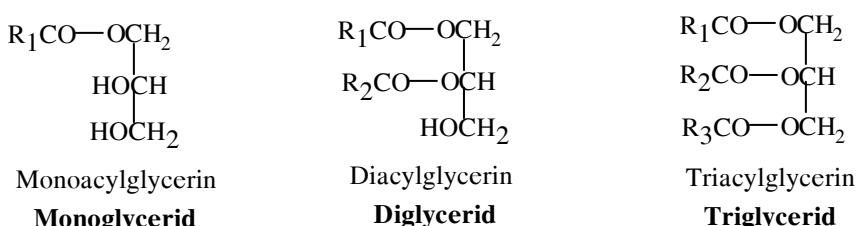
1.5.6. Phản ứng của nhóm methylen linh động

Phản ứng ngưng tụ Claisen.

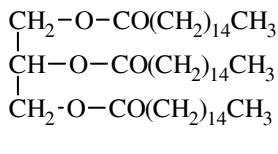
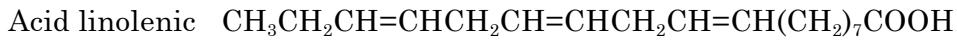
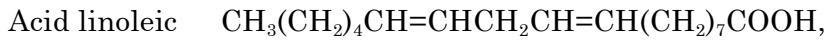
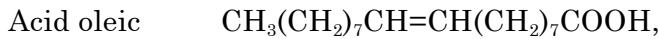
Khi có tác dụng của natri kim loại hoặc natri alcolat, hai phân tử ester có thể ngưng tu với nhau tạo ester của acid β -cetocarboxylic.



Các ester của acid béo với glycerin gọi là chất béo (lipid).

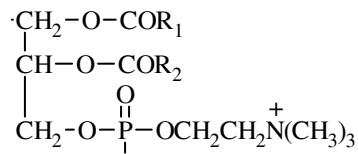


R_1, R_2, R_3 là các gốc hydrocarbon no hoặc chưa no, không phân nhánh có từ 11-19 nguyên tử carbon. Lipid cũng có thể là ester của acid béo và acid phosphoric. Các acid béo thường gặp như:



Lipid

Tripalmitatglicerin

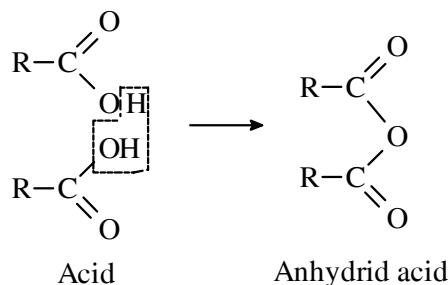


Phospholipid

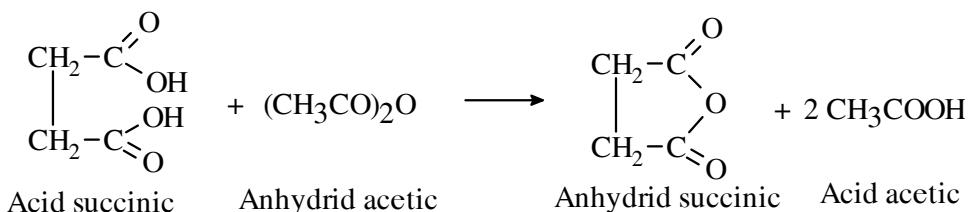
Lecitin

2. ANHYDRID ACID

Hai phân tử acid bị loại nước tạo thành anhydrid acid. Công thức chung:

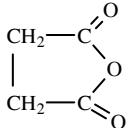
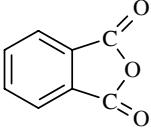
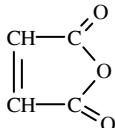


Anhydrid acid hút nước tạo thành acid. Ứng dụng để điều chế anhydrid acid.

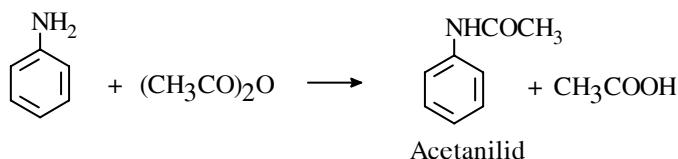


Trong bảng 21-4 trình bày công thức, tên gọi và tính chất vật lý của một vài anhydrid.

Bảng 21.4. Công thức, tên gọi và tính chất lý học của một số anhydrid acid

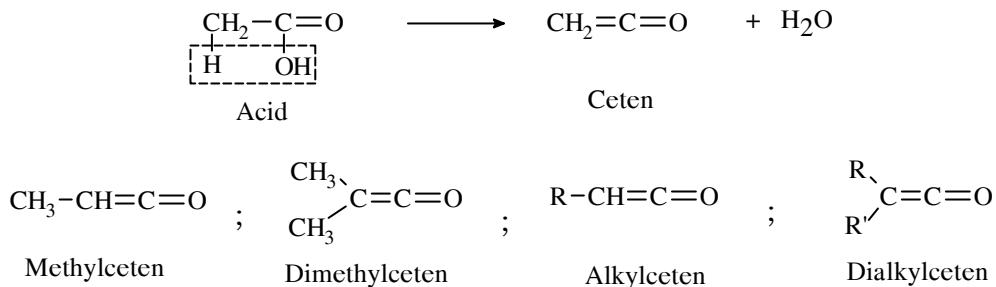
Công thức	Tên gọi	t_c°	t_s°
$(CH_3CO)_2O$	Anhydrid acetic	-73,0	139,6
$(C_2H_5CO)_2O$	Anhydrid propionic	-45,0	168,0
$(C_3H_7CO)_2O$	Anhydrid n-butyric	-75,0	198,0
$(n-C_4H_9CO)_2O$	Anhydrid n-valeric	-	218,0
$(n-C_{17}H_{35}CO)_2O$	Anhydrid stearic.	72,0	
	Anhydrid succinic	119,6	261,0
$(C_6H_5CO)_2O$	Anhydrid benzoic	42,0	360,0
	Anhydrid phthalic	132,0	284,0
	Anhydrid maleic	53,0	-

Anhydrid acid là tác nhân acyl hóa.



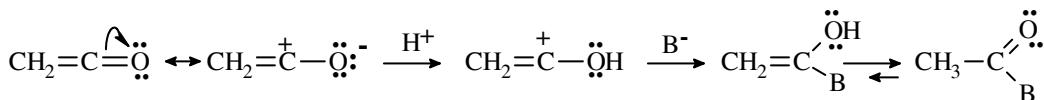
3. CETEN ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$)

Có thể xem ceten là anhydrid acid khi phân tử acid bị loại một phân tử nước.

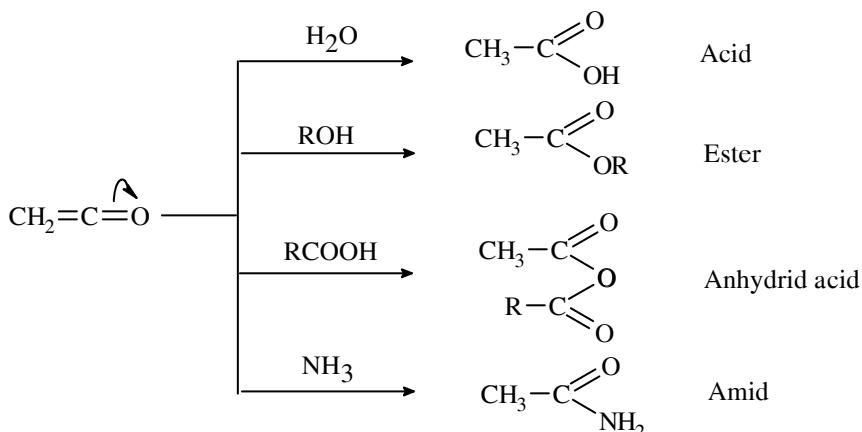


Các phản ứng của ceten

Các ceten như là một tác nhân acyl hóa.



B^- là những chất ái nhán như H_2O , alcol, acid, amoniac.



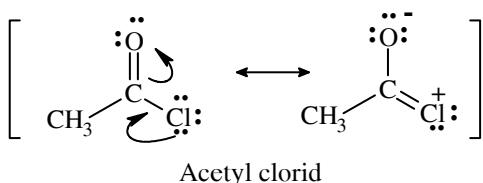
4. HALOGENID ACID – ACYL HALOGENID

Thay nhóm OH của acid carboxylic bằng halogen (X) thu được halogenid acid.



4.1. Cấu tạo

Nguyên tử halogen có cặp điện tử không liên kết liên hợp với liên kết π của nhóm C=O vì vậy phân tử acyl halogenid có các trạng thái như sau:



Độ dài liên kết và góc liên kết của acetyl clorid trình bày trong bảng 21-5.

Bảng 21.5. Độ dài và góc liên kết của acetyl clorid

Acetyl clorur	Độ dài liên kết	Góc liên kết
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{C}=\text{O}.....1,192$ $\text{C}-\text{C}.....1,499$ $\text{C}-\text{Cl}.....1,789$ $\text{C}-\text{H}.....1,083$	$\text{C}-\text{C}=\text{O}.....127,08^\circ$ $\text{C}-\text{C}-\text{Cl}.....112,66^\circ$ $\text{O}=\text{C}-\text{Cl}.....120,26^\circ$

4.2. Danh pháp

Đọc tên acid nhưng thay tiếp vĩ ngữ của acid " ic" thành "yl" hoặc "oic" thành "oyl" và đọc tên của halogen



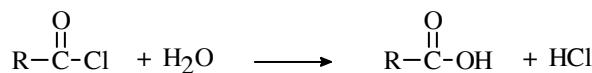
Bảng 21.6 trình bày công thức, tên gọi và tính chất lý học của một số acyl halogenid

Bảng 21.6. Tên gọi, công thức và tính chất lý học của acyl halogenid

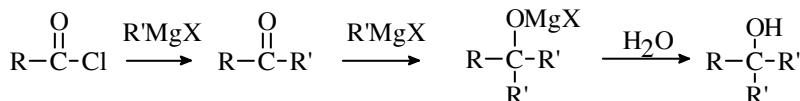
Tên gọi	Công thức	t°C	t°s
Acetylflorid, Etanoylflorid	CH_3COF	20,5	0,993
Acetylclorid, Etanoyl clorid	CH_3COCl	52,0	1,104
Acetylboromid, Etanoyl bromid	CH_3COBr	76,7	1,520
Cloroacetylclorid	CH_2ClCOCl	105,0	1,495
Propionylclorid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	80,0	1,065
n-Butyrylclorid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	102,0	1,028
Isobutyrylclorid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$	92,0	1,017
n-Valerylclorid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$	128,0	1,016
Isovalerylclorid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$	113,0	-
n-Caproylclorid	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{COCl}$	153,0	-
Caprylclorid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	196,0	0,975
Stearylclorid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$	215,0	-
Benzoylclorid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	197,0	1.212

4.3. Một số tính chất hóa học thường ứng dụng

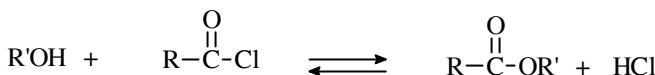
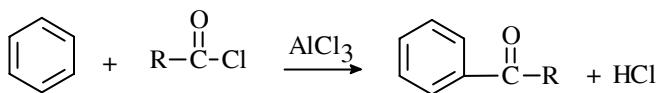
4.3.1. Hợp chất halogenid acid rất dễ thủy phân tạo acid



4.3.2. Tác dụng với hợp chất cơ kim tạo ceton hoặc alcol bậc ba

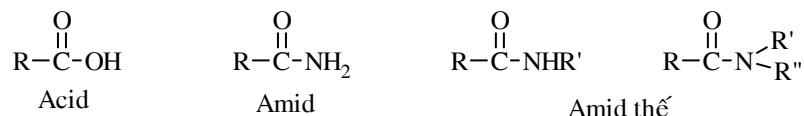


4.3.3. Hợp chất halogenid acid là tác nhân acyl hóa tạo ceton, ester



5. AMID

Thay thế nhóm OH của acid carboxylic bằng nhóm NH₂ thu được amid.

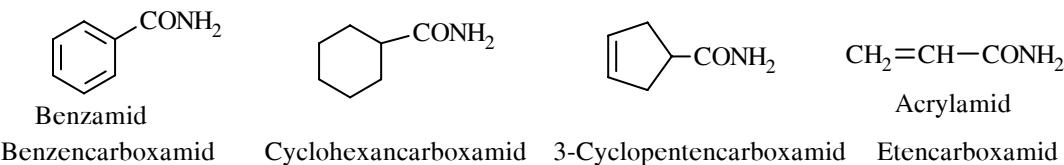


5.1. Danh pháp

Đọc tên acid có số carbon tương ứng nhưng thay tiếp vĩ ngữ "ic" hoặc "oic" bằng tiếp vĩ ngữ "amid"

- Chức CONH₂ còn được gọi là **carboxamid**

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{NHCH}_3 \end{array}$
Formamid	Acetamid	Propionamid	N,N-Dimethylformamid	N-Methylbutyramid
Metanamid	Etanamid	Propanamid	N,N-Dimethylmetanamid	N-Methylbutanamid
Metan carboxamid		Etancarboxamid		1-Propan-N-methylcarboxamid

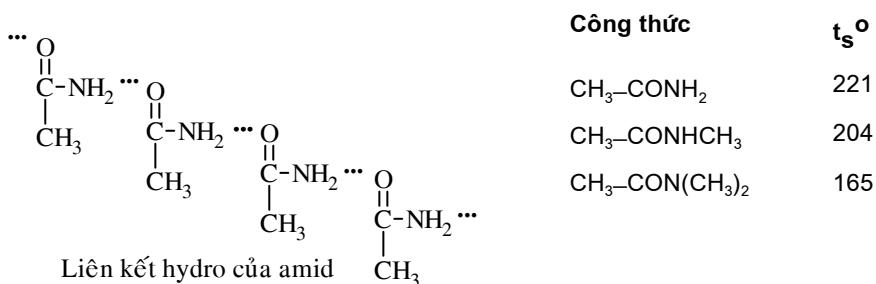


Trong bảng 21-7 trình bày một số amid.

Bảng 21.7: Tên gọi, công thức của một số amid

Tên gọi	Công thức	t°C
n-Valeramid	n-C ₄ H ₉ CONH ₂	106
n-Caproamid	n-C ₆ H ₁₁ CONH ₂	101
Steramid	C ₁₇ H ₃₅ CONH ₂	109
Benzamid	C ₆ H ₅ CONH ₂	130
Cinnanamid	C ₆ H ₅ CH=CHCONH ₂	-
Succinamid	H ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CONH ₂	260

Các amid ở thể lỏng có nhiệt độ sôi cao vì có liên kết hydro giữa các phân tử.



Công thức	t _s °
CH ₃ -CONH ₂	221
CH ₃ -CONHCH ₃	204
CH ₃ -CON(CH ₃) ₂	165

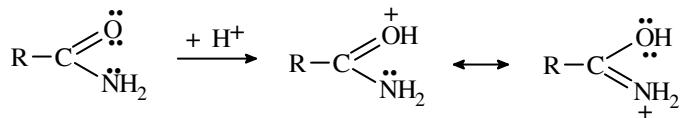
Cặp điện tử trên nitơ liên hợp với liên kết π của nhóm $C = O$ nên tính base của nhóm NH_2 giảm.



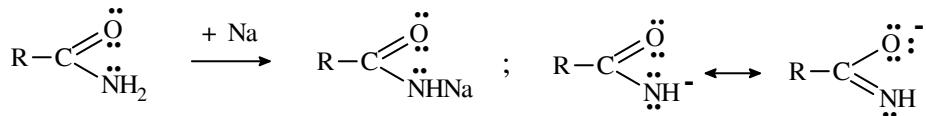
5.2. Các phản ứng của amid

5.2.1. Phản ứng acid-base

Amid là một base yếu chỉ tác dụng với những acid mạnh. Sự proton hóa xảy ra ở nguyên tử oxy.

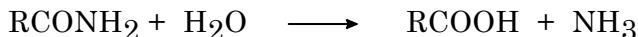


Amid là một acid yếu. Amid tác dụng với natri hoặc natri amidid trong ether tạo muối.



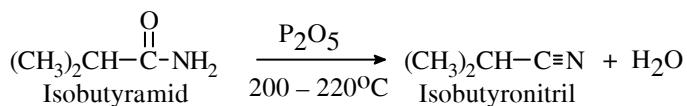
5.2.2. Thuỷ phân amid

Trong môi trường acid hoặc base amid thuỷ phân tạo thành acid hoặc muối.

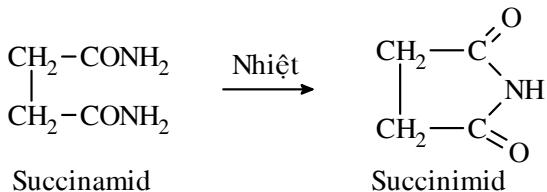


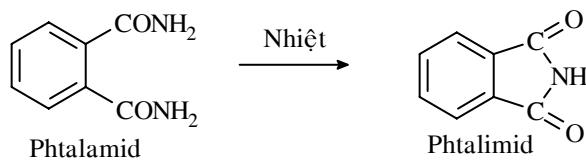
5.2.3. Phản ứng loại nước

Dưới tác dụng của các chất hút nước như P_2O_5 và nhiệt độ, amid bị loại nước tạo thành nitril ($RC \equiv N$)



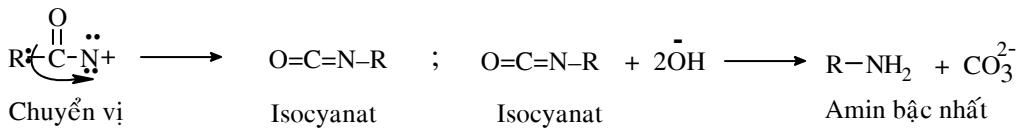
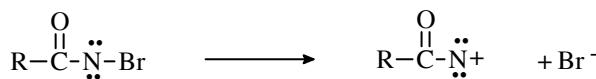
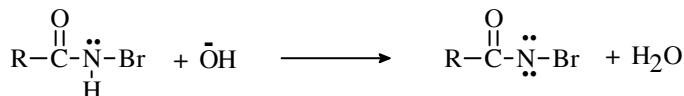
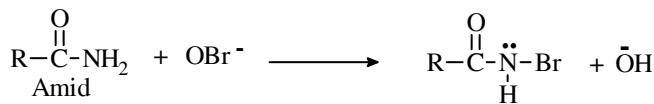
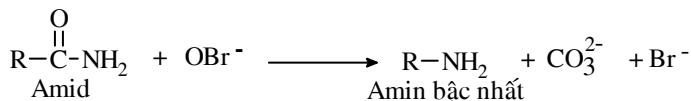
5.2.4. Khi có nhiệt độ các amid của diacid dễ tạo thành imid



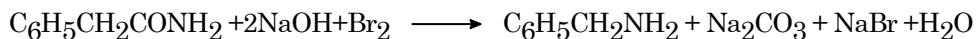
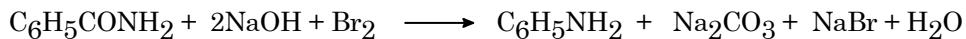
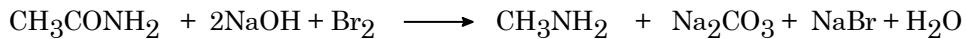


5.2.5. Chuyển vị Hofmann

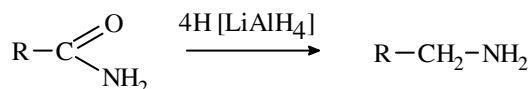
Amid tác dụng với hỗn hợp $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$ tạo thành amin.



Ví dụ:



5.2.6. Khử hóa amid bằng LiAlH_4 , NaBH_4 tạo thành amin



6. NITRIL ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$)

Nitril có cấu trúc $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ và $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$

6.1. Danh pháp nitril

- *Danh pháp IUPAC:* Đọc tên hydrocarbon tương ứng và thêm nitril.
- *Danh pháp thông thường:*
 - Gọi tên của gốc acyl có số carbon tương ứng và thêm nitril.
 - Gọi tên gốc hydrocarbon tương ứng và thêm cyanid

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{N}$	
Etannitril	Propannitril	-	Propennitril	-
Acetonitril	Propionitril	Benzonitril	Acrylonitril	-
Methylcyanid	Ethylcyanid	Phenylcyanid	Vinylcyanid	Cyclopentylcyanid

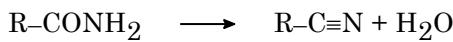
Đa số các hợp chất nitril có độ độc cao.

6.2. Điều chế nitril

- *Từ dẫn xuất halogen và natri cyanid*



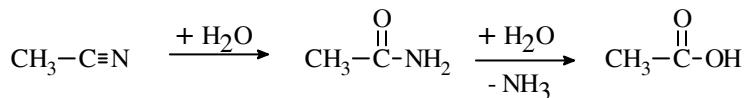
- *Từ amid và chất hút nước P_2O_5*



6.3. Các phản ứng của nitril

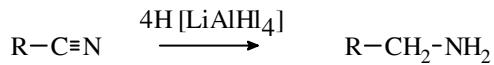
- *Thủy phân nitril*

Trong môi trường acid hoặc base thủy phân nitril tạo acid muối của acid.

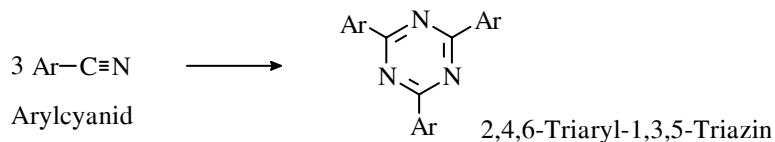


- *Khử hóa nitril*

Khử bằng LiAlH_4 , NaBH_4 hoặc natri trong alcol tạo thành amin bậc nhất



- *Tác dụng với hợp chất cơ kim - RMgX (xem phần hợp chất cơ kim).*
- *Các arylcyanid - ArCN có thể bị trimer hoá tạo hợp chất dị vòng triazin.*



BÀI TẬP

1. Từ các acid sau:

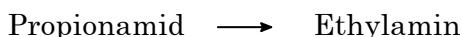
- a- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ b- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
c- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ d- $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
– Hãy viết công thức ester, amid, acylchlorid, anhydrid và nitril của acid tương ứng.
– Gọi tên những chất đó.

2. Gọi tên các hợp chất sau:

- a. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
b. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
c. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$
d $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$

3. Hãy viết phản ứng các giai đoạn thủy phân acetamid trong môi trường acid

4. Thực hiện sự chuyển hóa:



Trình bày cơ chế phản ứng đó.

Chương 22

HỢP CHẤT AMIN

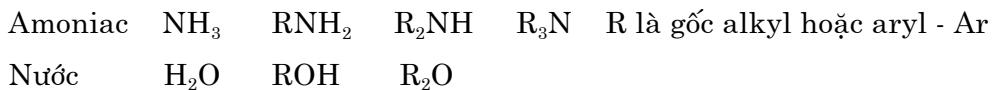
MỤC TIÊU

- Giải thích được cấu tạo của các amin và gọi được tên chúng theo danh pháp quốc tế.
- Nêu được hóa tính của amin mạch thẳng và amin thơm đồng thời nêu được phương pháp phân biệt các bậc của amin thẳng cũng như amin thơm.

NỘI DUNG

1. CẤU TẠO

Amin là những hợp chất có các gốc alkyl, gốc aryl liên kết trực tiếp với nguyên tử nitơ. Có thể xem amin là dẫn xuất của amoniac (cũng như alcol, ether là dẫn xuất của nước).

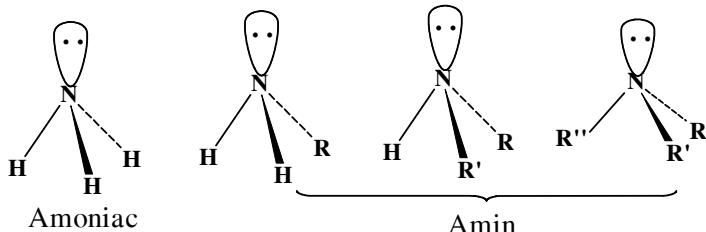


1.1. Phân loại amin

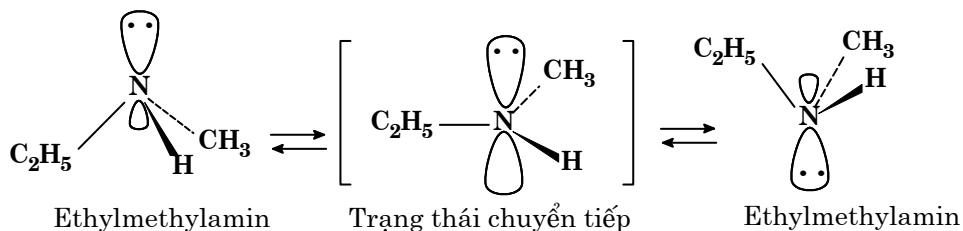
- Amin bậc nhất:* Có một gốc hydrocarbon liên kết với nguyên tử nitơ: RNH_2
- Amin bậc hai:* Có hai gốc hydrocarbon liên kết với nguyên tử nitơ: $\text{RR}'\text{NH}$
- Amin bậc ba:* Có ba gốc hydrocarbon liên kết với nguyên tử nitơ: $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$
- Ion amoni bậc 4:* R_4N^+

1.2. Cấu trúc không gian của amin

Phân tử amoniac có cấu trúc hình tháp. Độ dài liên kết N – H là 1.008 Å. Góc liên kết HNH là $107^\circ 3$. Nguyên tử nitơ ở trạng thái gần như lai hóa sp^3 và tạo thành 3 liên kết σ (sp^3 –s) giữa 3 orbital sp^3 của nitơ với orbital s của 3 nguyên tử hydro. Cặp điện tử không liên kết nằm trên orbital sp^3 thứ tư. Các amin cũng có cấu tạo như thế.



Do cấu trúc kiểu tứ diện, amin với các gốc R khác nhau có tính đối quang (chiral). Hai đối quang dễ dàng chuyển hóa lẫn nhau. Ở trạng thái chuyển tiếp, nguyên tử nitơ có trạng thái lai hóa sp^2 .



Cặp điện tử không liên kết có vai trò quan trọng trong tính chất hóa học của amin: tính base và tính ái nhân.

2. DANH PHÁP

Có các cách gọi tên, tùy thuộc cách sử dụng thuật ngữ amin.

2.1. Amin là tiếp vĩ ngữ (suffixe). Gọi tên các gốc hydrocarbon và thêm amin

Tên gốc hydrocarbon + amin					
CH_3NH_2	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$\text{CH}_2\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{ p}}{\text{N}}}-$		
Methylamin	Diethylamin	Diethylmethylamin	Ethyl, phenyl,p-tolylamin		
Metanamin	N-Ethyletanamin	N-Methyl,N-Ethyletanamin	N-Ethyl,N-p-Tolylbenzenamin		

2.2. Theo danh pháp IUPAC

Gọi tên hydrocarbon tương ứng và thêm tiếp vĩ ngữ amin

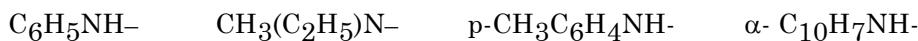
Tên hydrocarbon tương ứng + amin		
Benzenamin	N,N-Dimethylbenzenamin	4-Methylbenzenamin

2.3. Amin là tiếp đầu ngữ (prefixe)

Theo danh pháp IUPAC. Gọi tên hydrocarbon tương ứng, thêm tiếp đầu ngữ amino.

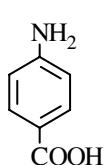
Amino + Tên hydrocarbon tương ứng			
CH_3NH_2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$
Aminometan	3-Amino-1-propen	Dimethylaminoetan	Methylaminobenzen

Chú ý đọc tên các gốc:

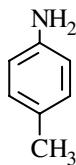


Phenylamino Methylethylamino p-Toluylaminoo α-Naphtylaminoo

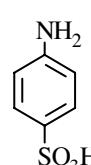
Sử dụng tiếp đầu ngữ amino để gọi tên những hợp chất có nhóm chức amin.



Acid p-Aminobenzoic



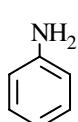
p-Toluidin
p-Aminotoluene



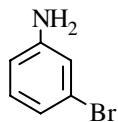
Acid Sulfanilic
Acid p-Aminobenzensulfonic

2.4. Danh pháp các amin thơm

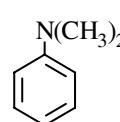
Theo danh pháp IUPAC, quy ước aminobenzen là anilin. Các amin thơm đơn giản được đọc tên theo anilin.



Anilin



m-Bromoanilin



N,N-dimethylanilin

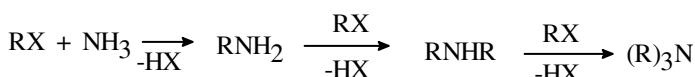
3. ĐIỀU CHẾ

3.1. Alkyl hóa trực tiếp amoniac và các amin khác

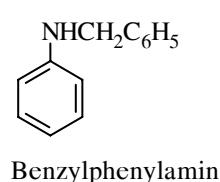
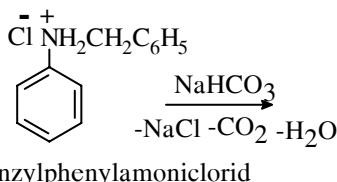
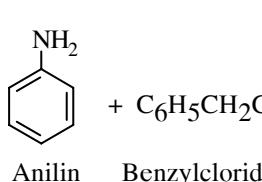
Phản ứng giữa amoniac và alkylhalogenid bậc nhất tạo thành amin bậc nhất. Phản ứng xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}2}$.



Trong thực tế thường thu được hỗn hợp các amin có bậc khác nhau.

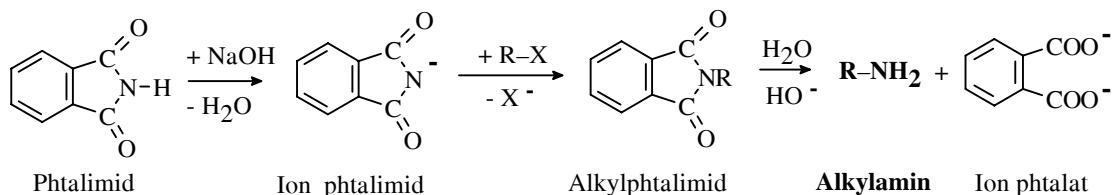


Các amin bậc nhất tác dụng với alkylhalogenid thu được amin bậc hai. Tính chất ái nhán của amin thơm yếu hơn amin mạch thẳng. Anilin tác dụng với alkyl halogenid chủ yếu thu được amin bậc hai.



3.2. Tổng hợp Gabriel. Alkyl hóa không trực tiếp

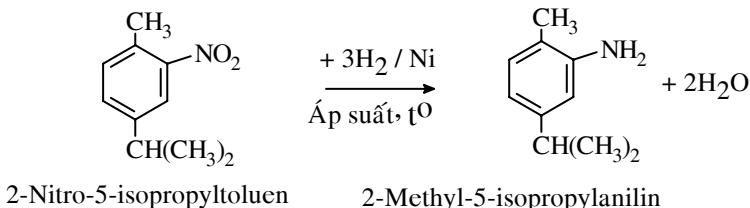
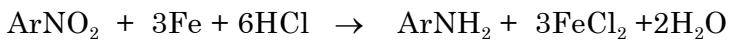
Xuất phát từ phtalimid, alkylhalogenid sẽ thu được alkylamin bậc nhất. Phản ứng xảy ra như sau:



Ion phtalimid là một tác nhân ái nhán, tác dụng với alkylhalogenid (RX) tạo alkylphtalimid. Alkylphtalimid bị thủy phân tạo alkyl amin bậc nhất.

3.3. Khử hóa hợp chất nitro

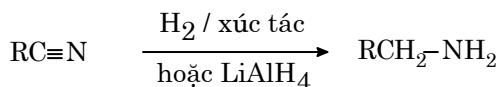
Khử hóa hợp chất nitro tạo hợp chất amin. Chất khử thường dùng là kim loại trong môi trường acid, hoặc hydro phân tử có xúc tác.



Đây là phương pháp thường sử dụng để điều chế các amin thơm.

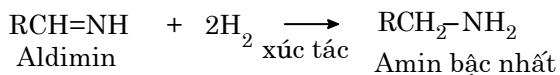
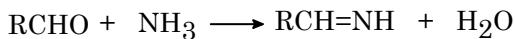
3.4. Khử hóa hợp chất nitril (RC≡N)

Khử hóa hợp chất nitril bằng hydro phân tử có xúc tác hoặc bằng LiAlH₄ trong môi trường ether tạo amin bậc nhất.



3.5. Khử hóa hợp chất imin (RCH=NH)

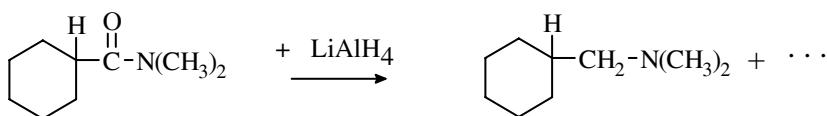
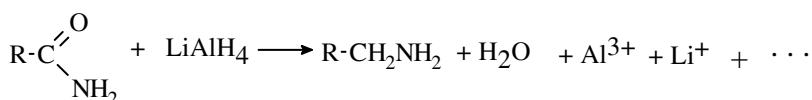
Xuất phát từ aldehyd hoặc ceton và amoniac thu được hợp chất imin. Trong trường hợp này imin là hợp chất không bền dẽ bị khử hóa và tạo thành amin. Khử hóa imin bằng hydro phân tử có xúc tác.



Xuất phát từ ceton và amoniac thu được cetimin (cetoimin). Khử hóa cetimin thu được amin bắc hai.

3.6. Khử hóa hợp chất amid ($RCONH_2$)

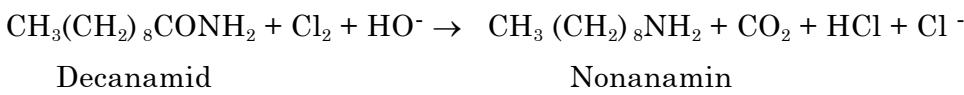
Khử hóa hợp chất amid bằng LiAlH_4 thu được amin.



N,N-Dimethylcyclohexanecarboxamid N,N-Dimethylcyclohexylmetanamin

3.7. Phương pháp chuyển vị Hofmann

Các amid tác dụng với halogen trong môi trường kiềm tạo amin. Phản ứng qua giai đoạn chuyển vi Hofmann.



Cơ chế chuyển vị Hofmann (xem phần amid).

4. TÍNH CHẤT LÝ HỌC

Các amin aliphatic là những chất không màu, tan trong nước. Các amin có từ 3 nguyên tử carbon ở dạng lỏng. Độ tan trong nước giảm khi phân tử lượng tăng.

Các amin thơm là chất lỏng hoặc rắn không màu. Bị hóa nâu và đen dần khi tiếp xúc với không khí.

Các amin thơm đều có mùi khó chịu. Các amin bậc nhất, bậc hai có liên kết hydro giữa các phân tử. Vì vậy nhiệt độ sôi của amin cao hơn các hydrocarbon tương ứng.

Tính chất vật lý của amin được trình bày trong bảng 22-1.

Amin bậc nhất có nhiệt độ sôi cao hơn amin bậc hai và bậc ba có cùng trọng lượng phân tử. Nguyên nhân là amin bậc nhất dễ tạo liên kết hydro giữa các phân tử.

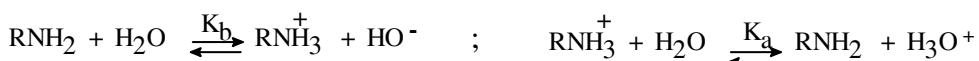
5. TÍNH BASE CỦA AMIN

Với sự hiện diện của cặp điện tử không liên kết trên nguyên tử nitơ, amin được xem là những base Lewis như alcol, ether. Nhưng độ âm điện của nitơ nhỏ hơn oxy do đó amin có tính base mạnh hơn alcol và ether.

Bảng 22.1: Tính chất lý học của các amin

Công thức	Tên gọi	t°C	t°s	pKa
CH ₃ NH ₂	Methylamin	- 92,5	- 6,5	10,62
(CH ₃) ₂ NH	Dimethylamin	- 96,0	7,4	10,77
(CH ₃) ₃ N	Trimethylamin	- 124,0	3,5	9,80
CH ₃ CH ₂ NH ₂	Ethylamin	- 80,6	16,6	10,63
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	Diethylamin	- 50,0	55,8	10,93
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	Triethylamin	- 11,5	89,5	10,87
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	Propylamin	- 83,0	48,7	10,58
C ₆ H ₅ NH ₂	Anilin, aminobenzen	6,2	184,4	4,58
C ₆ H ₅ NHCH ₃	N-Methylanilin	- 5,7	196,3	4,85
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	N,N-Dimethylanilin	2,5	192,5	5,06
o-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	o-Toluidin, 2-Aminotoluen	- 27,7	199,7	4,39
m-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	m-Toluidin, 3-Aminotoluen	- 43,6	203,2	4,69
p-CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	p-Toluidin, 4-Aminotoluen	43,7	200,4	5,12
C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	Benzylamin α-Aminotoluen		185,0	-
C ₆ H ₅ NH C ₆ H ₅	Diphenylamin	54,0	302,0	-
	α-Naphtylamin 1-Aminonaphthalen	50,0	301,0	-
	β-Naphtylamin 2-Aminonaphthalen	50,0	306,0	-

Trong dung dịch nước các amin có cân bằng như sau:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{HO}^-]}{[\text{RNH}_2]} \qquad K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

Có mối quan hệ $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ và $\text{pKa} + \text{pK}_b = 14$

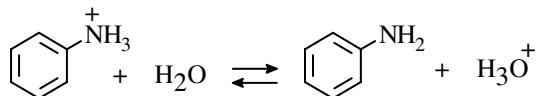
Giá trị pK_b của một số amin và giá trị pKa của các ion amoni tương ứng (acid liên hợp) được trình bày trong bảng 22-2.

Bảng 22.2: Tính base của một số amin

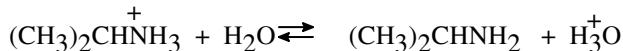
Amin	pK _b , 25°C	Acid liên hợp A	pK _a , 25°C
NH ₃	4,76	NH ₄ ⁺	9,24
CH ₃ NH ₂	3,38	CH ₃ NH ₃ ⁺	10,62
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3,36	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	10,64
(CH ₃) ₃ CNH ₂	3,32	(CH ₃) ₃ CNH ₃ ⁺	10,68
(CH ₃) ₂ NH	3,27	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	10,73
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3,06	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH ⁺	10,94
(CH ₃) ₃ N	4,21	(CH ₃) ₃ NH ⁺	9,79
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	3,25	(CH ₃ CH ₂) ₃ NH ⁺	10,75

Các arylamin có tính base yếu hơn tính base của alkylamin.

Trong dung dịch nước có cân bằng:

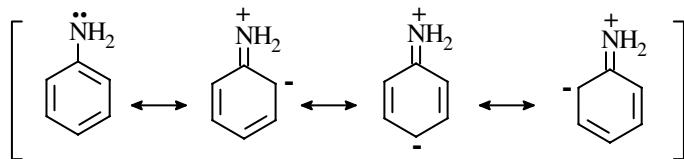


$$K_a = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.} \quad pK_a = 4,6$$



$$K_a = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ M.} \quad pK_a = 11,60$$

Tính base của anilin giảm so với amin mạch thẳng là do hiệu ứng hút điện tử của nhóm phenyl và hiệu ứng liên hợp - C của nhóm amin. Cặp điện tử không liên kết trên nitơ đã phân bố vào nhân benzen theo các công thức giới hạn sau:



Tính base của amin phụ thuộc các nhóm thế và hiệu ứng không gian.

Các nhóm thế đẩy điện tử làm tăng tính base. Các nhóm thế hút điện tử làm giảm tính base. Hiệu ứng không gian có ảnh hưởng đáng kể đến tính base.

Bảng 22.3: Giá trị pKa của các ion anilinium X -C₆H₄NH₃⁺

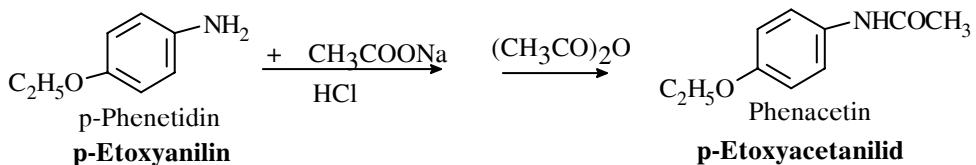
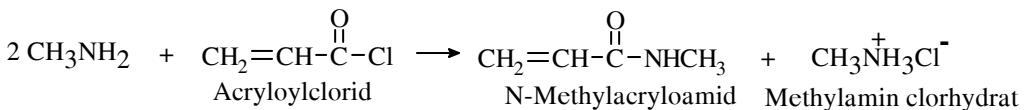
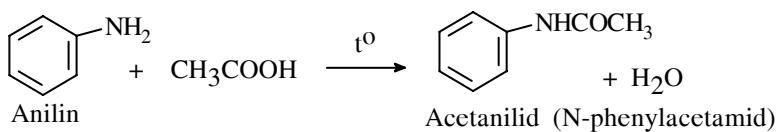
Nhóm thế X	pK _a , 25°C		
	Orto	meta	para
H	4,60	4,60	4,60
Benzoyl	-	-	2,17
Bromo	2,53	3,58	3,86
Cloro	2,65	3,52	3,98
Cyano	0,95	2,75	1,74
Fluoro	3,20	3,57	4,65
Iodo	2,60	3,60	3,78
Methoxy	4,52	4,23	5,34
Methyl	4,44	4,72	5,10
Nitro	-0,26	2,47	1,00
Trifluoromethyl	-	3,20	2,75

6. CÁC PHẢN ỨNG CỦA AMIN

Cặp điện tử không liên kết trên nitơ làm cho amin có tính base và tính ái nhân. Vì vậy amin có phản ứng thế ái nhân với một số các chất có trung tâm ái điện tử.

6.1. Phản ứng tạo amid

Amin phản ứng với acid hữu cơ và các dẫn xuất của acid như acylhalogenur RCOX tạo amid RCONH₂.

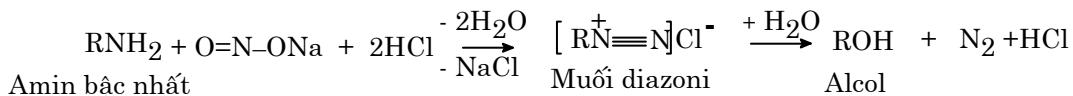


6.2. Phản ứng với acid nitơ (HNO_2)

Acid nitro phản ứng với amin mạch thẳng và amin thơm có các bậc khác nhau thường tao ra các sản phẩm khác nhau.

6.2.1. VỚI AMIN BẮC NHẤT

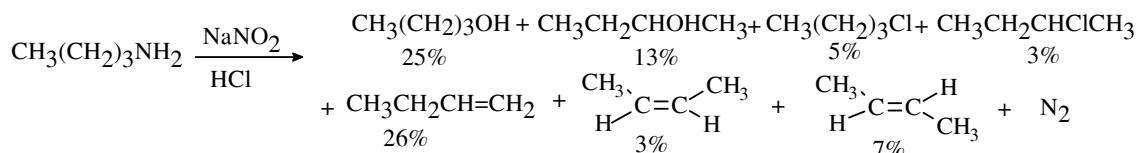
- Acid nitro phản ứng với amin bậc nhất mạch thẳng tạo muối diazoni không bền, phân hủy thành alcol và N₂. Tổng quát như sau:



Đây là phản ứng cơ bản ứng dụng để định lượng nitơ trong các acid amin.

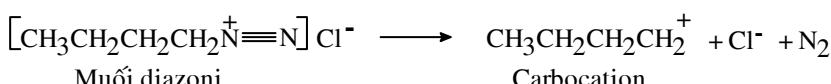
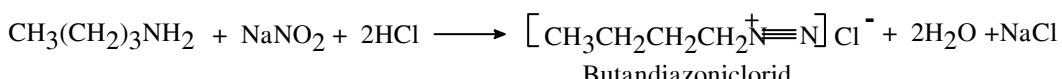
Acid nitro khó tồn tại ở điều kiện bình thường. Để có được acid nitro phải sử dụng hỗn hợp muối nitrit và acid ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$).

Trong thực tế, amin bậc nhất mạch thẳng tác dụng với acid nitro tạo hợp chất muối diazoni không bền phân hủy thành hỗn hợp các sản phẩm alcol, N_2 , alken và alkyl halogen. Ví dụ phản ứng sau:



Có thể giải thích các cơ chế phản ứng tao thành các chất đó như sau:

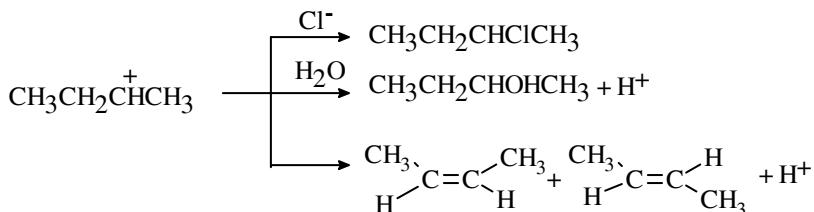
Hợp chất muối diazoni tạo thành không bền, phân hủy thành N_2 và carbocation



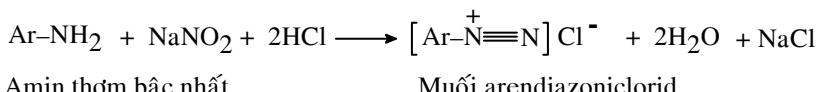
Carbocation $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ tác dụng với Cl^- tạo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ và tác dụng với H_2O tạo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ hoặc chuyển vị tạo carbocation bậc hai $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$.



Carbocation tác dụng với Cl^- tạo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ hoặc với H_2O tạo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ hoặc tách loại H^+ và tạo 2-butene ở dạng cis và trans.



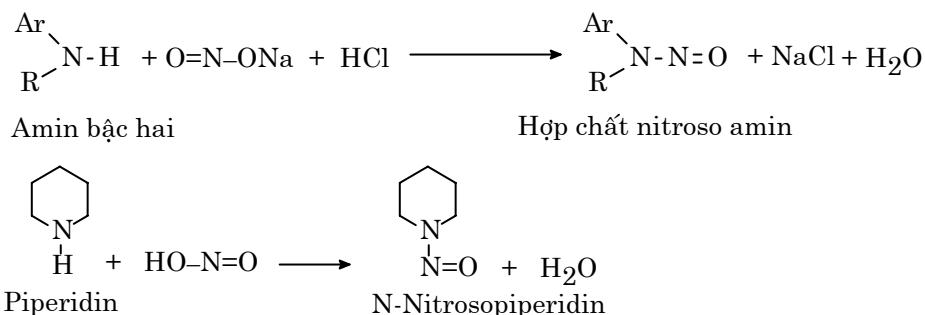
- Amin thơm bậc nhất tác dụng với acid nitro tạo muối diazoni ở $t < 5^\circ\text{C}$.



Muối diazoni của amin thơm có nhiều ứng dụng (xem phần muối diazoni).

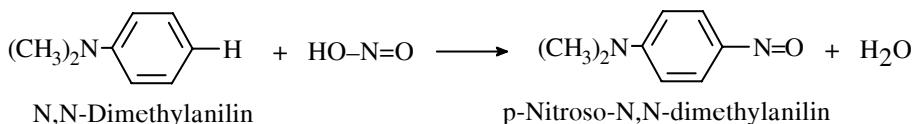
6.2.2. Amin bậc hai

Các amin bậc hai tác dụng với acid nitro tạo hợp chất *N-nitroso amin* có màu vàng



6.2.3. Amin bậc ba

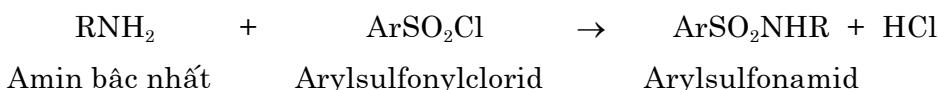
Amin bậc ba khó xảy ra phản ứng với acid nitro. Các alkylamin bậc ba hầu như không phản ứng. Với các arylamin bậc ba phản ứng xảy ra không phải tại nitơ của amin mà xảy ra phản ứng thế nhóm chức nitroso vào vị trí para so với chức amin.



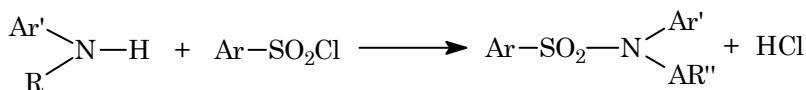
6.3. Phản ứng với arylsulfonylclorid tạo sulfonamid

Amin có bậc khác nhau tác dụng với arylsulfonylclorid ArSO_2Cl tạo thành sản phẩm có khả năng tan khác nhau trong dung dịch kiềm.

- Amin bậc nhất tạo sản phẩm tan trong kiềm (NaOH, KOH).



- Amin bậc hai tạo sản phẩm không tan trong kiềm.



Amin bậc hai

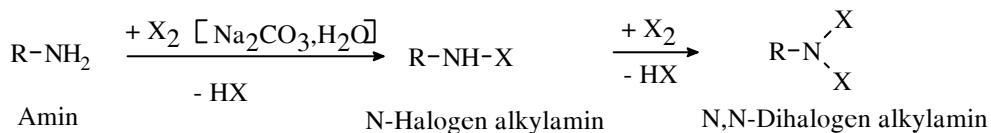
Arylsulfonamid **I** hòa tan được vào dung dịch NaOH vì còn có một hydro có tính acid gắn trên nitơ. Arylsulfonat **II** không tan trong dung dịch NaOH vì không có hydro này.

- Amin bậc ba không tác dụng với arylsulfonylchlorid

Sử dụng phản ứng này để phân biệt các amin có bậc khác nhau và để tạo các loại sulfamid khác nhau có nhiều ứng dụng trong dược phẩm.

6.4. Phản ứng với halogen. Tạo N -Halogen amin

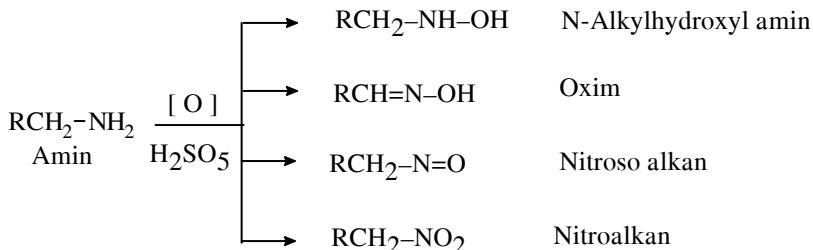
Trong môi trường kiềm loãng, amin bậc nhất và amin bậc hai tác dụng với halogen tạo N -halogen amin.



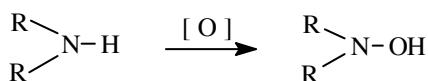
6.5. Phản ứng oxy hóa

Quá trình oxy hóa phụ thuộc vào cấu tạo của amin và chất oxy hóa.

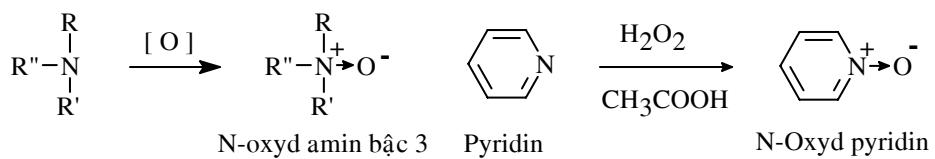
- Amin mạch thẳng bậc nhất bị oxy hóa tạo hỗn hợp các chất: oxim, nitrosoalkan, N-alkylhydroxylamin và nitroalkan.



- Amin mạch thẳng bậc hai bị oxy hóa tạo N,N-dialkylhydroxylamin.



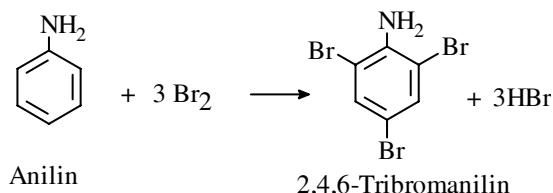
- Amin mạch thẳng bậc ba bị oxy hóa tạo N -oxyd amin



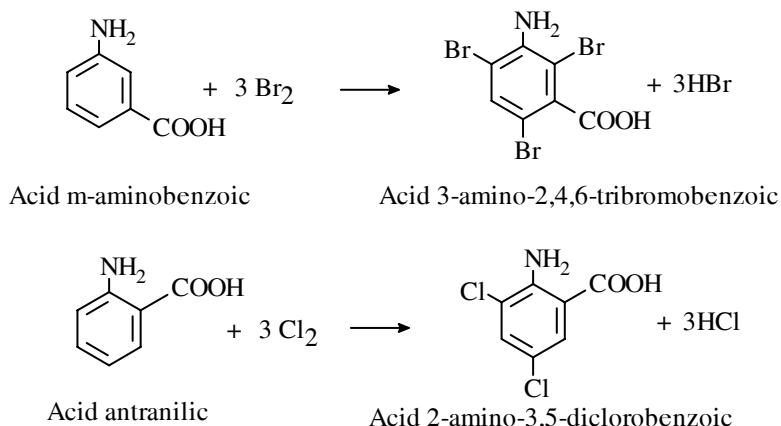
Amin thơm bậc nhất bị oxy hóa bằng acid permonosulfuric (acid Caro HOOSO_3H) tạo hợp chất nitrosoaren Ar – N = O. Anilin bị oxy hóa bằng dung dịch KMnO_4 hoặc bicromat kali $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tạo hợp chất 1,4-benzoquinon hoặc chất màu "đen anilin".

6.6. Phản ứng thế ái điện tử vào nhân thơm

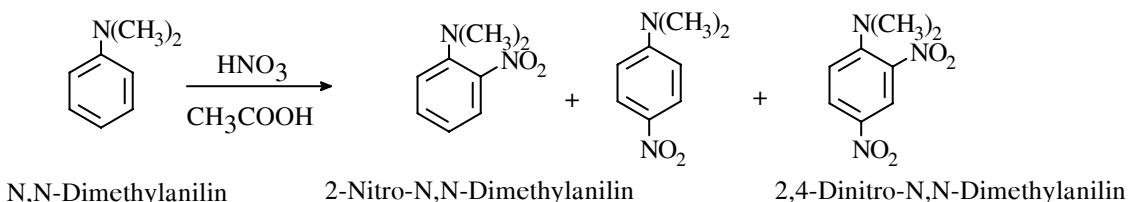
Chức amin là nhóm thế loại I. Amin thơm có phản ứng thế vào nhân thơm.



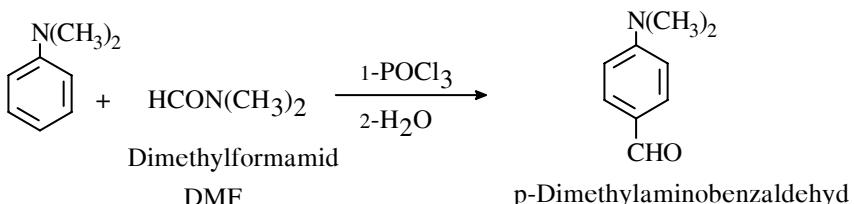
Chức amin quyết định sự định hướng vào nhân thơm.



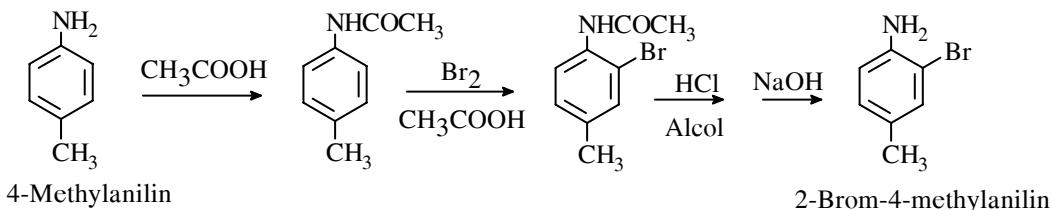
Nitro hóa amin thơm bậc ba cho hiệu suất cao trong môi trường acid acetic.



Áp dụng phản ứng Vilsmeier để đưa chức aldehyd vào amin thơm bậc ba.

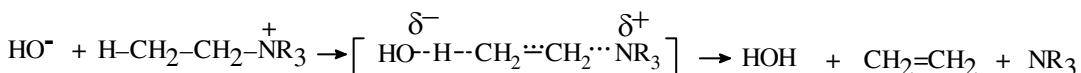


Khi thực hiện phản ứng thế ái điện tử vào amin thơm, người ta thường phải bảo vệ chức amin bằng sự acyl hóa nhóm amin.

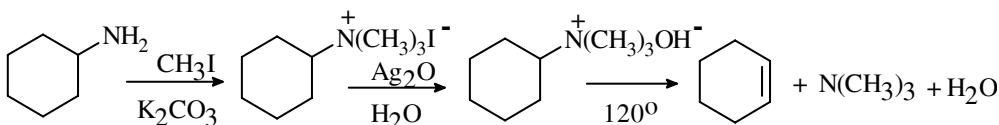


6.7. Tách loại nhóm amin - Phản ứng tách loại Hofmann

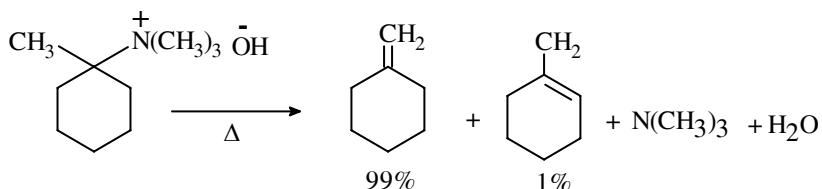
Amin đơn giản RNH_2 không bị tách loại chức amin. Chuyển amin về dạng hydroxy amoni bậc 4 $[(\text{R})_4\text{N}]^+\text{OH}^-$. Dưới tác dụng của nhiệt độ, hydroxy amoni bậc 4 bị nhiệt phân tạo amin bậc 3 và alken.



Phản ứng tách loại này gọi là phản ứng tách loại Hofmann.



Khi tách loại để tạo alken phải theo quy tắc Hofmann là tách hydro ở nhóm CH_3 dễ hơn hydro ở nhóm RCH_2 .



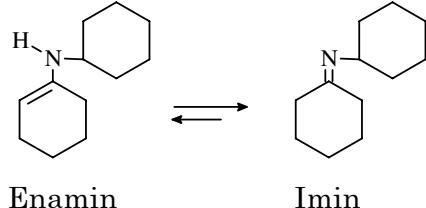
6.8. Một số phản ứng khác của amin

Amin bậc nhất tác dụng với sulfur carbon tạo acid dithiocarbamid thế ở nguyên tử nitơ $\text{RNH}-\text{C}(\text{S})-\text{SH}$, dẫn xuất thế của thiourê, thế ở nguyên tử nitơ $\text{RNH}-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}$.

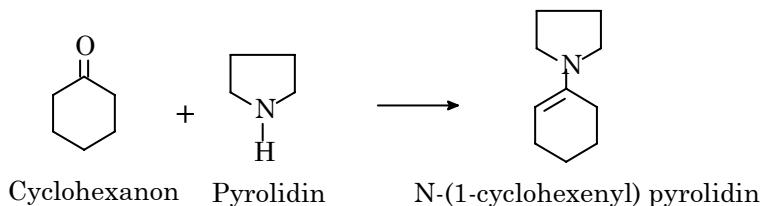
7. AMIN CHƯA NO CÓ MỘT LIÊN KẾT ĐÔI - ENAMIN

Chức amin gắn trực tiếp với carbon có liên kết đôi $-\text{C}=\text{C}-\text{NH}_2$ gọi là enamin.

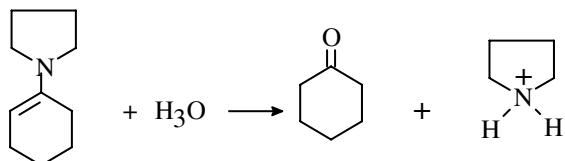
Các enamin thường không bền và có dạng hỗn biến (mesomer) imin C=N-



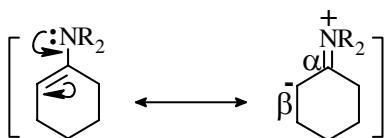
Khi nguyên tử nitơ của enamin là amin bậc ba thì enamin bền (không có sự hỗn biến). Enamin bậc ba có thể điều chế:



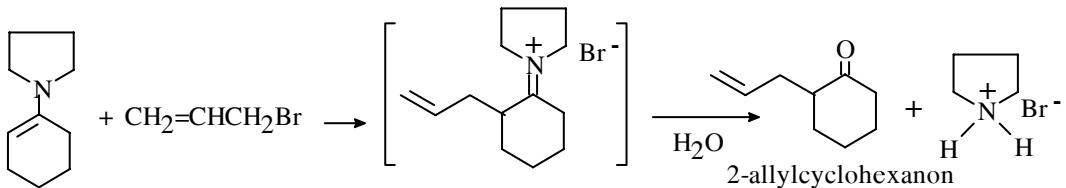
Enamin rất nhạy cảm trong môi trường acid và dễ phân hủy thành hợp chất carbonyl và amin.



Các enamin có tác dụng làm cho nguyên tử carbon ở vị trí C β có tính ái nhân.

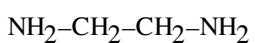


Vì vậy enamin tác dụng với alkylhalogenid xảy ra ở vị trí β .

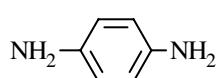


8. AMIN ĐA CHỨC – POLYAMIN

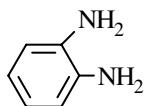
Các amin đa chức có nhiều ứng dụng ở dạng mạch thẳng hay vòng.



Ethylenediamin



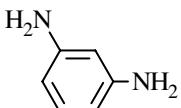
p-Phenylenediamin



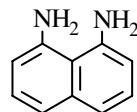
o-Phenylenediamin



Piperazin



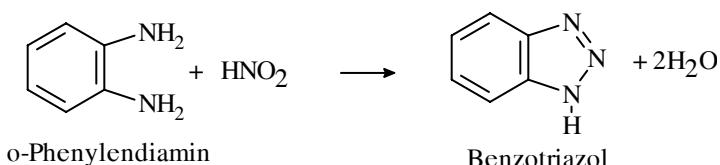
m-Phenylendiamin



1,8-Diaminonaphthalen

Các polyamin thể hiện các tính chất đặc trưng của amin.

o-Phenylenediamin tác dụng với acid nitro tạo hợp chất vòng benzotriazol.



BÀI TẬP

1. Amin có CTPT $C_5H_{13}N$, $C_6H_{13}N$

- a. Viết công thức cấu tạo của các amin.

- b. Gọi tên các amin đó theo danh pháp thông thường và IUPAC (amin là tiếp vĩ ngũ, tiếp đầu ngũ).

2. Amin thơm có CTPT C₉H₁₅N.

- a. Viết CTCT các amin thơm.

- b. Gọi tên các amin đó.

3. Hãy điều chế các amin theo phương pháp Gabriel.

- a. Điều chế n-butylamin từ n-butylbromid.

- b. Điều chế benzylamin từtoluen.

4. Viết phương trình phản ứng của các chất sau đây với acid nitro (NaNO₂ + HCl).

- a. n-pentylamin, o-toluidin, β -naphthylamin.

- b. ethylisopropylamin, N-ethylanilin, N-methylcyclohexylamin.

- c. N-methyl, N-ethyl-p-toluidin.

5. Có các chất sau: Anilin, p-aminophenol, 2-cyclohexenamin.

Cho các chất đó lần lượt tác dụng với các chất sau:

- a. Acid acetic

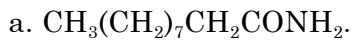
- b. Acroleylchlorid

- ### c. Benzensulfonylchlorid.

- #### d. Acetyl bromid.

e. H_2O_2

6. Thực hiện phản ứng chuyển vị Hofmann của các chất sau:



7. Viết các phản ứng trong các trường hợp sau:



Chương 23

CÁC HỢP CHẤT KHÁC CHỨA NITƠ

MỤC TIÊU

- Giải thích được sự hình thành các loại hợp chất nitro, isocyanat, urê, diazo.
- Nêu được một số tính chất chủ yếu của chúng.
- Nêu được một số ứng dụng của dẫn chất nitro trong tổng hợp hữu cơ.

NỘI DUNG

Ngoài hợp chất amin còn có một số nhóm chức khác chứa nitơ được trình bày trong bảng 23-1.

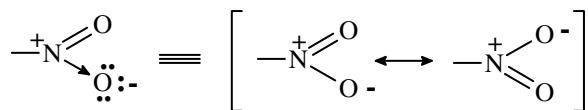
Bảng 23. Các nhóm chức chứa nitơ

Cấu tạo	Nhóm chức	Ví dụ	
$R-NO_2$	Nitro	$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzen
$R-N=C=O$	Isocyanat	C_6H_5NCO	Phenylisocyanat
$R-NHCOOR$	Uretan, carbamat	$C_6H_5NHCOOCH_3$	Methyl,N-Phenylcarbamat
$R-NHCONH-R'$	Ure	H_2NCONH_2	Ure
$R-N=N\equiv N$	Azid	$CH_3CH_2N_3$	Etylazid
$R-N=N-R'$	Azo	$C_6H_5N=NC_6H_5$	Azobenzen
$\begin{array}{c} O^- \\ \uparrow \\ R-N=N-R' \\ \uparrow^+ \end{array}$	Azoxyl	$\begin{array}{c} O^- \\ \uparrow \\ C_6H_5-N=N-C_6H_5 \end{array}$	Azoxibenzen
$R-NH-NH_2$	Hydrazin	$C_6H_5NHNH_2$	Phenylhydrazin
$R[N\equiv N]^+$	Diazoni	$[C_6H_5N\equiv N]^+Cl^-$	BenzendiazoniClorid
$R_2C=N_2$	Diazo	$CH_2=N_2$	Diazometan
$R-CONH_2$	Amid	CH_3CONH_2	Acetamid

1. HỢP CHẤT NITRO

Hợp chất nitro aliphatic tương đối ít gặp. Hợp chất nitro của hydrocarbon thơm có nhiều ứng dụng làm nguyên liệu để điều chế amin.

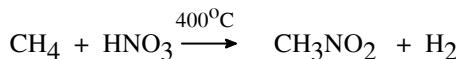
1.1. Cấu tạo chức nitro



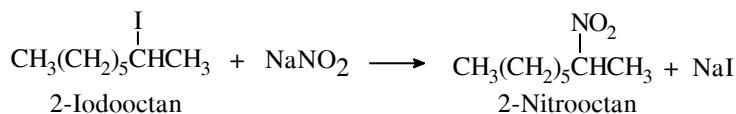
Chức nitro là nhóm hút điện tử, có hiệu ứng - C và - I

1.2. Nitroalkan ($\text{R}-\text{NO}_2$)

Nitroalkan được điều chế bằng phương pháp nitro hóa alkan theo cơ chế gốc.



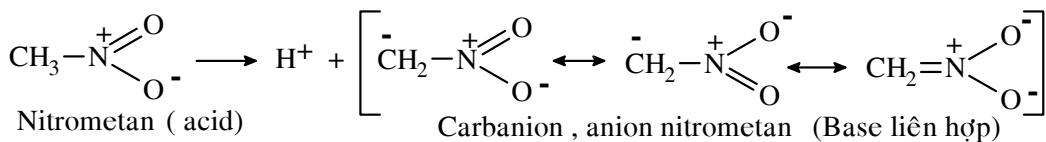
Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế nitroalkan bằng phản ứng thế giữa hợp chất alkylhalogen và muối nitrit.



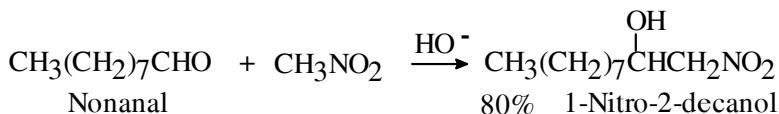
Hợp chất nitroalkan có tính acid.



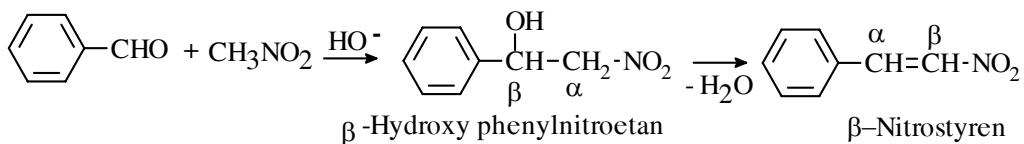
Cũng như acid carboxylic và ceton, hợp chất nitroalkan có tính acid yếu. Base liên hợp của nitroalkan là những chất bền và có công thức giới hạn như sau:



Anion nitroalkan là tác nhân ái nhán (có tính ái nhán), do đó các nitro alkan tác dụng với aldehyd theo kiểu aldol hóa.



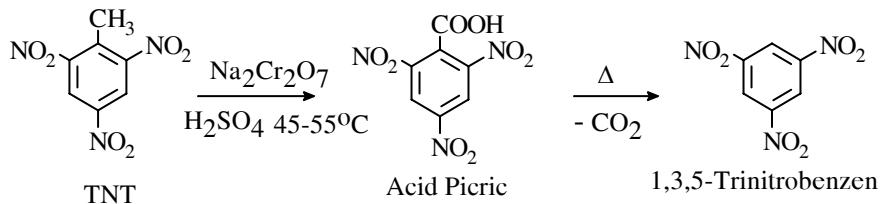
Các β -hydroxynitro của hydrocarbon thơm bị dehydrat (loại nước).



1.3. Nitroaren (Ar-NO₂)

1.3.1. Điều chế nitroaren

Phản ứng thế ái điện tử là phương pháp cơ bản để điều chế hợp chất nitroaren. Trinitrobenzen được điều chế từ trinitrotoluen (TNT).



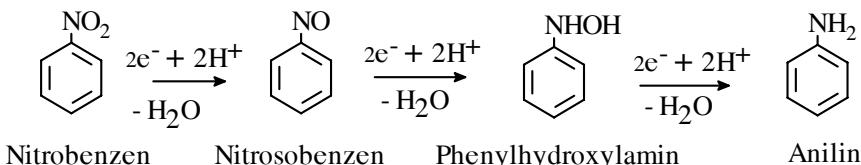
1.3.2. Các phản ứng của nitroaren

Nhóm nitro bền vững với các acid, các chất oxy hóa và các tác nhân ái điện tử. Phản ứng quan trọng của hợp chất nitroaren là phản ứng khử tạo amin.



Phản ứng khử hóa nitroaren qua nhiều giai đoạn, tạo nhiều sản phẩm trung gian và phụ thuộc môi trường phản ứng.

- Trong môi trường acid

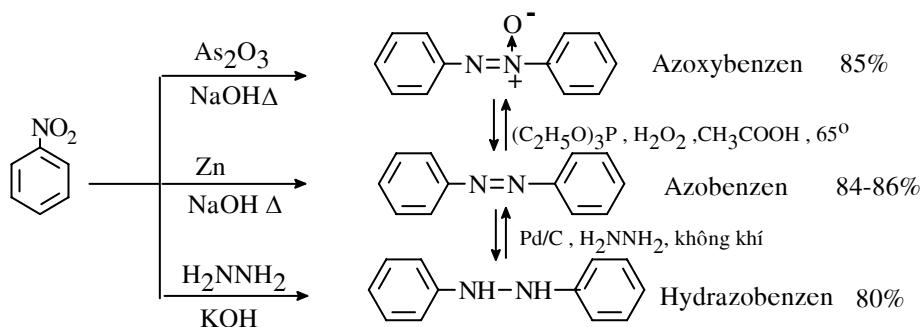


- Trong môi trường trung tính

Khử hóa trong môi trường trung tính tạo thành arylhydroxylamin là chủ yếu.

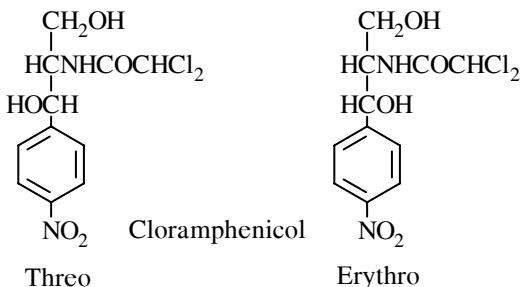
- Trong môi trường kiềm.

Khử hóa trong môi trường kiềm tạo thành các sản phẩm trung gian.



Các sản phẩm trung gian này trong môi trường acid đều tạo thành anilin.

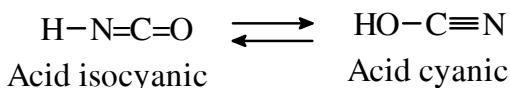
Dẫn xuất nitroaren có ứng dụng trong dược phẩm là chloramphenicol. Chloramphenicol có 2 nguyên tử carbon bất đối xứng cấu hình threo và erythro.



2. ISOCYANAT, CARBAMAT VÀ URE

2.1. Isocyanat ($R-N=C=O$, $Ar-N=C=O$)

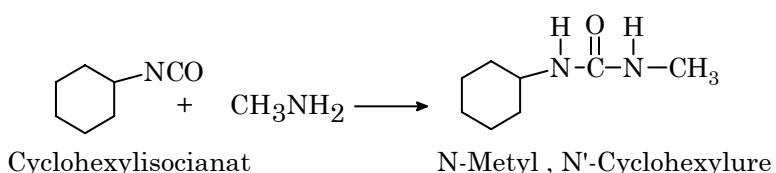
Isocyanat là muối (ester) của acid isocyanic $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Đồng phân của acid isocyanic là acid cyanic $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$.



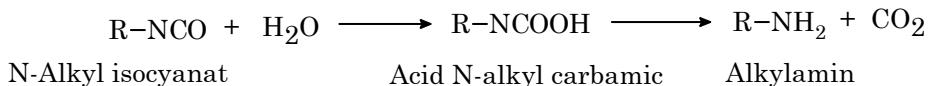
Thay thế nguyên tử oxy bằng nguyên tử lưu huỳnh thu được acid thioisocyanic



Isocyanat là sản phẩm trung gian trong phản ứng điều chế amin (chuyển vị Hofmann). Isocyanat tác dụng với amin tao ure.



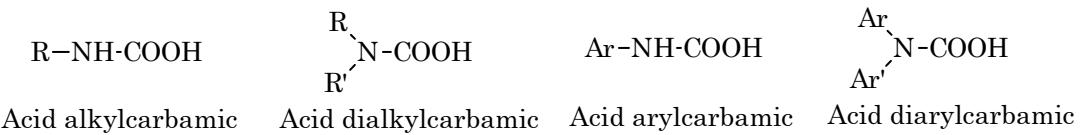
Khi có mặt của nước, isocyanat tạo thành acid carbamic. Acid carbamic không bền và phân hủy thành amin tương ứng.



2.2. Carbamat - Uretan ($\text{H}_2\text{N}-\text{COOR}$, $\text{RNH}-\text{COOAr}$)

Carbamat hay là uretan là ester của acid carbamic. Acid carbamic có công thức cấu tạo $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$. Các dẫn xuất của acid carbamic có các dạng:

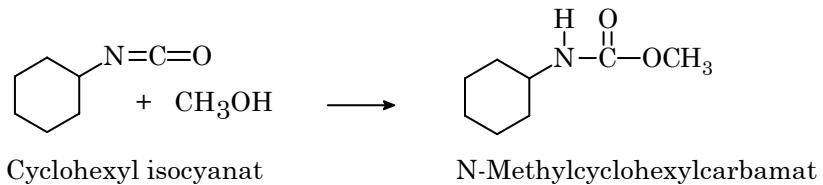
- Thay hydro của nhóm NH_2 bằng các gốc hydrocarbon



- Thay hydro của nhóm acid bằng gốc hydrocarbon thu được ester carbamat hay uretan. Có các loại ester carbamat (uretan):

$H_2N-COOR$ alkyl carbamat; $H_2N-COOAr$ arylcarbamat.

Isocyanat tác dụng với alcol tạo ester carbamat



Hợp chất carbamat (uretan) có nhiều ứng dụng làm thuốc trừ sâu, điều chế các polymer hay là polyuretan.

2.3. Ure (H_2NCONH_2)

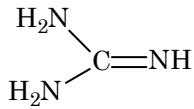
Có thể xem ure (H_2NCONH_2) như là amid của acid carbamic (H_2NCOOH)

Ure có các dẫn xuất alkyl, aryl ure.

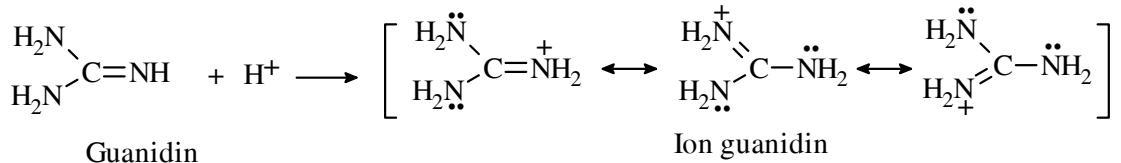


- Thay thế oxy của ure bằng S ta có thioure H_2NCSNH_2 .
- Thay thế oxy của ure bằng nhóm NH ta có hợp chất guanidin - $H_2NC(NH)NH_2$

Công thức cấu tạo của guanidin:



Guanidin có tính base. Kết hợp với proton tạo ion guanidin có công thức giới hạn:



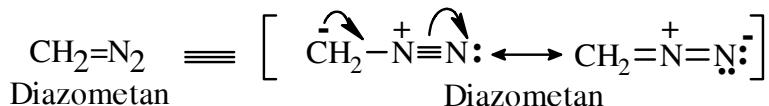
Có thể xem các acid isocyanic, acid carbamic, ure... là dẫn xuất của acid carbonic; Hydro hoặc nhóm OH của acid carbonic được thay thế bởi các nhóm thế tương ứng.

3. HỢP CHẤT DIAZO VÀ MUỐI DIAZONI

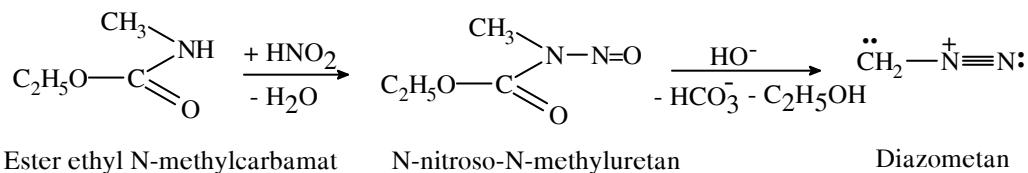
Hợp chất diazo có công thức tổng quát: $R_2C=N$,

3.1. Diazometan ($\text{CH}_2=\text{N}_2$)

Cấu tạo điện tử của diazometan chứng tỏ nguyên tử carbon có tính ái nhân.



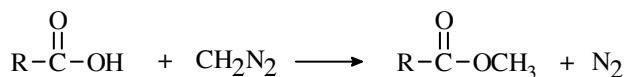
Điều chế diazometan từ ester ethyl N -methylcarbamat (N-methyluretan).



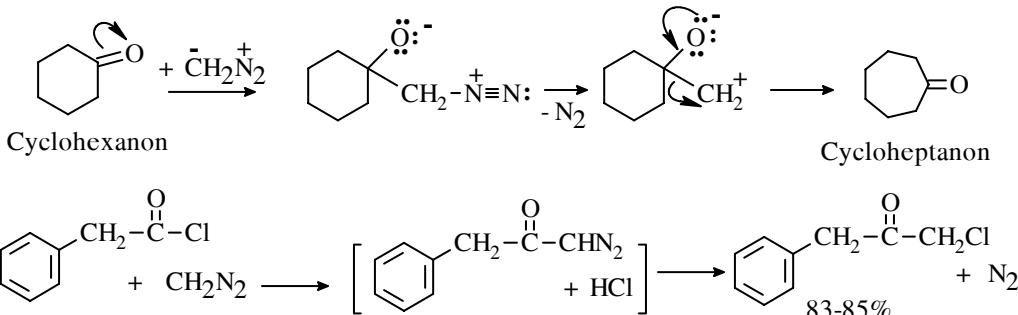
Cũng có thể điều chế diazometan từ aldoxim và cloramin. Muối natri của formaldoxim tác dụng với cloramin tạo thành diazometan.



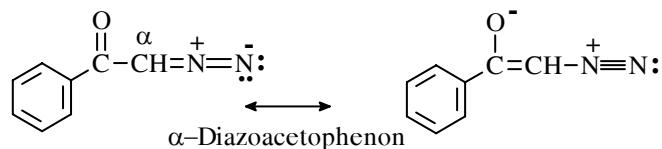
Diazometan là tác nhân methyl hóa.



Diazometan được dùng để tăng một nguyên tử carbon trên mạch nhánh.



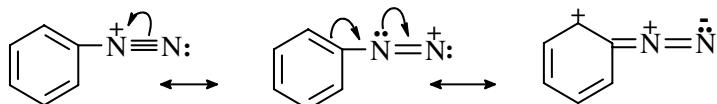
3.2. α -Diazoceton (RCOCH=N≡N)



3.3. Hợp chất muối diazoni $[Ar-N\equiv N]^+$

Hợp chất muối diazoni của hydrocarbon thơm bền vững ở nhiệt độ thấp $< 5^\circ C$. Muối diazoni có nhiều ứng dụng trong điều chế các nhóm chức khác nhau.

Cấu tạo điện tử của muối diazoni:



3.3.1. Danh pháp muối diazoni

Tên hydrocarbon (hay tên gốc hydrocarbon)+ diazoni + halogenid (sulfat)

$C_6H_5N_2Cl$: Benzendiazoniclorid hay Phenyliazoniclorid

$p-CH_3C_6H_4N_2Br$: p-Toluendiazonibromid hay p-Tolyldiazonibromid

3.3.2. Các phản ứng của muối diazoni

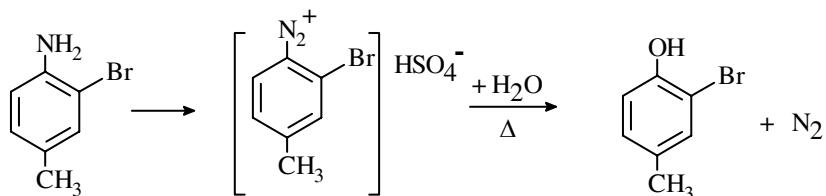
Có thể chia các phản ứng của hợp chất muối diazoni thành hai loại:

- Phản ứng giải phóng phân tử N_2 .
- Phản ứng ngưng tụ không giải phóng phân tử N_2 .

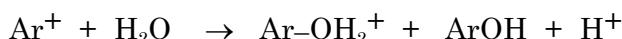
a. Phản ứng giải phóng phân tử N_2

- Phản ứng thủy phân khi có nhiệt độ.

Dung dịch muối diazoni, khí có nhiệt độ, tạo thành phenol và khí N_2 .



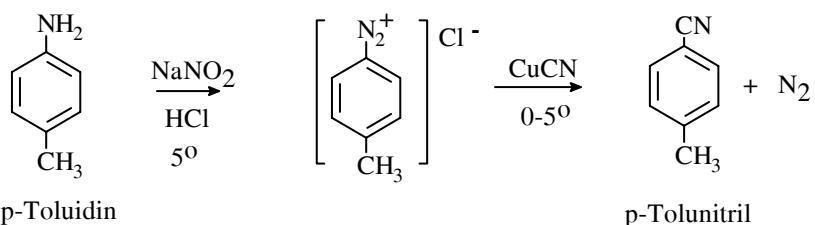
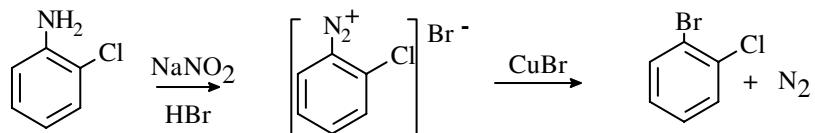
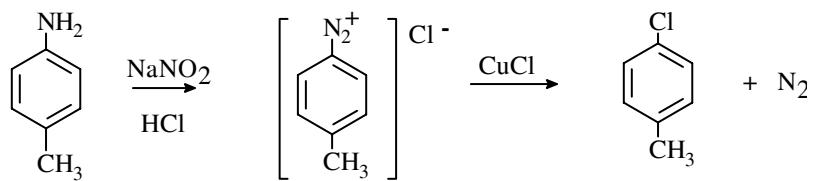
Phản ứng xảy ra theo cơ chế thế ái nhân SN_1 .



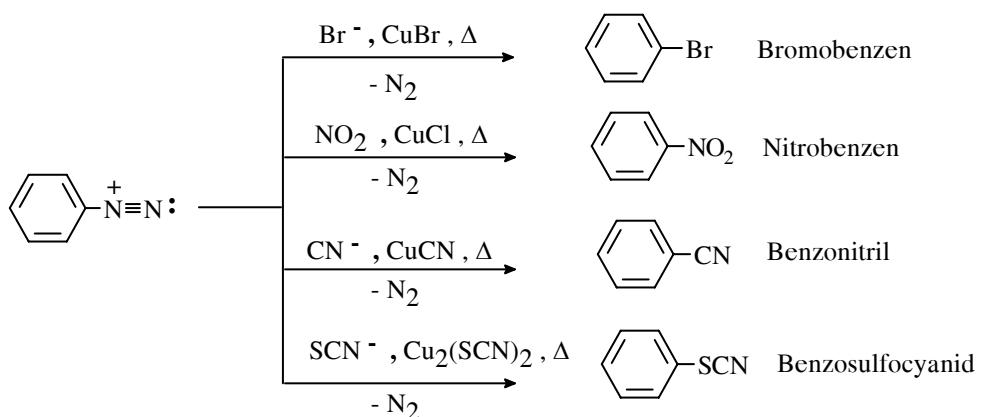
Cation aryl có khả năng tương tác với các chất ái nhân và tạo thành các dẫn xuất của hydrocarbon thơm.

- Phản ứng Sandmeyer. Điều chế $ArCl$, $ArBr$, $ArCN$

Hợp chất muối aryldiazoni tác dụng với các chất $CuCl$, $CuBr$, $CuCN$ tạo ra các dẫn xuất hydrocarbon thơm tương ứng gọi là phản ứng Sandmeyer.



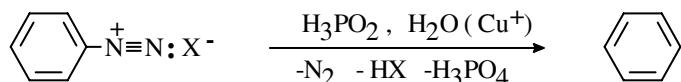
Qua các phản ứng trên chứng tỏ muối đồng (I) có vai trò xúc tác.



Hợp chất nitril thu được là nguyên liệu để điều chế acid thơm, amin thơm.

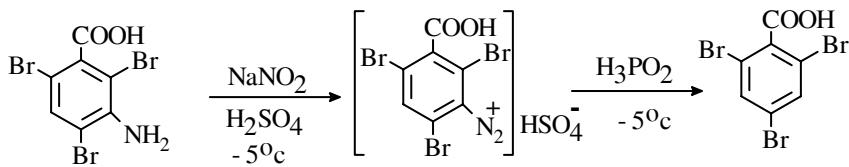
- *Phản ứng thế nhóm diazoni bằng nguyên tử hydro.*

Acid hypophosphorơ H_3PO_2 khử hóa muối aryldiazoni thành aren.



Phản ứng trên có ý nghĩa trong tổng hợp các chất hữu cơ:

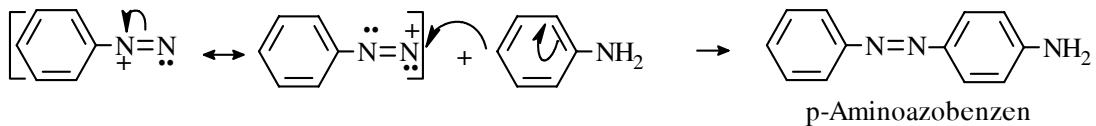
Không thể brom hóa trực tiếp acid benzoic để thu được acid 2,4,6-tribromobenzoic. Vì vậy phải qua chalcone để định hướng brom vào vị trí thích hợp sau đó loại chalcone qua muối diazoni.



b. Phản ứng ngưng tụ không giải phóng phân tử N₂

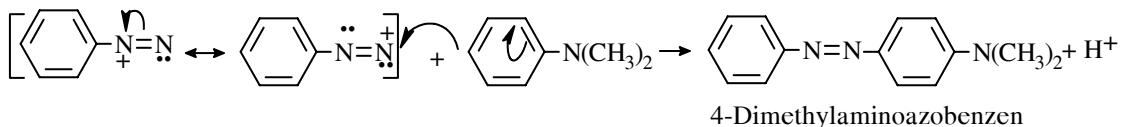
Ion aryldiazoni [ArN≡N]⁺ là tác nhân ái điện tử, dễ tác dụng với các chất có tính ái nhán như phenol và amin thơm.

- Ngưng tụ với amin thơm



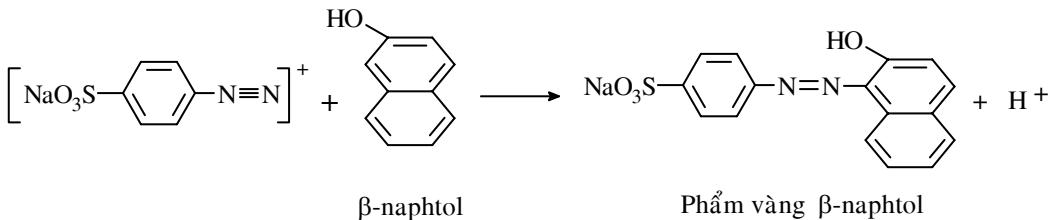
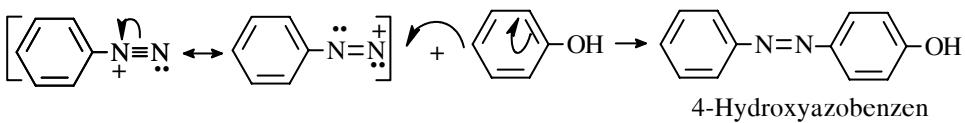
Trước tiên ion phenyldiazoni tương tác vào nguyên tử oxy của phenol hoặc nguyên tử nitơ của anilin, sau đó có sự chuyển vị và tạo sản phẩm.

Phản ứng ngưng tụ của aryldiazoni là cơ sở để điều chế các chất màu.



4-Dimethylaminoazobenzen chính là heliantin chất chỉ thị màu ứng dụng trong hóa phân tích. Các chất màu rất phụ thuộc vào độ pH.

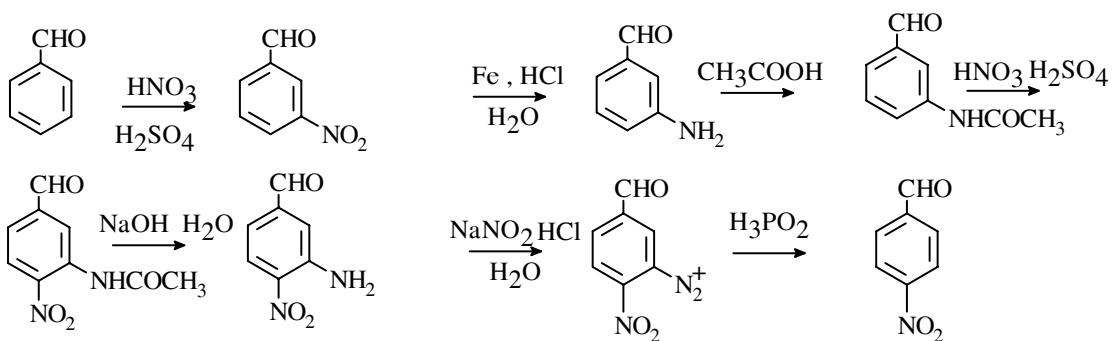
- Ngưng tụ với các phenol



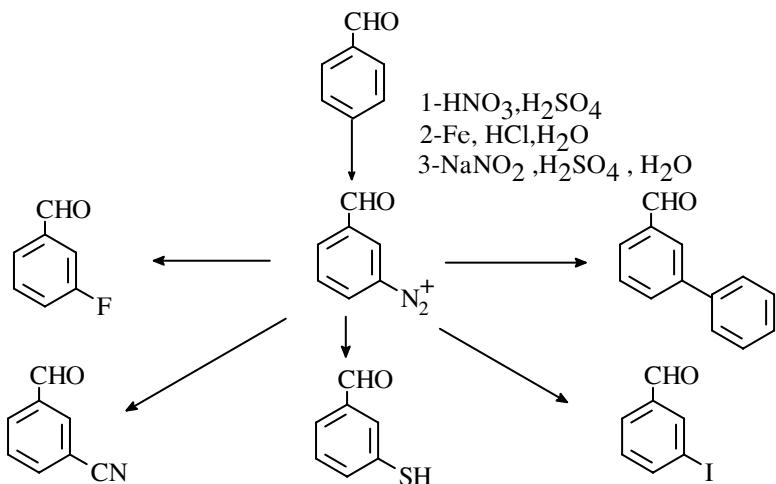
c. Sử dụng muối diazoni trong tổng hợp các chất hữu cơ.

Điều chế p-nitrobenzaldehyd từ benzaldehyd qua nhiều giai đoạn như sau:

Chức aldehyd (formyl) định hướng meta. Không thể nitro hóa trực tiếp benzaldehyd để có p-Nitrobenzaldehyd mà chỉ thu được m-Nitrobenzaldehyd.



Chức nitro chuyển hóa thành amin. Thay thế chức amin bằng các chức khác qua giai đoạn diazo hóa. Ví dụ:



BÀI TẬP

1. Gọi tên các chất có CTCT sau:

- a- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$; $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$; $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
- b- $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$; $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{NCO}$
- c- $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$; $[\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}\equiv\text{N}]^+ \text{Cl}^-$
- d- $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$; $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHOH}$

2. Từ benzen hãy thực hiện các phản ứng có phản ứng Sandmeyer để điều chế các chất: clorobenzen, bromobenzen, acid benzoic, benzylamin, o-aminophenol.

Chương 24

HỢP CHẤT CÓ LƯU HUỲNH VÀ PHOSPHOR

MỤC TIÊU

- Đọc được tên các hợp chất có S và P.
- Nêu được một số tính chất hóa học và ứng dụng của chúng trong tổng hợp hữu cơ.

NỘI DUNG

1. HỢP CHẤT HỮU CƠ CÓ LƯU HUỲNH

Các loại hợp chất chứa lưu huỳnh trình bày trong bảng 24-1

Bảng 24.1: Các loại hợp chất có lưu huỳnh

Loại hợp chất	Công thức	Loại hợp chất	Công thức
Thiol , Mercaptan	RSH , ArSH	Metanthiol, Methylmercaptan	CH ₃ SH
Sulfid	RSR , ArSR	Diethylsulfid	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅
Sulfoxid	$\begin{array}{c} R-S-R \\ \\ O \end{array}$	Dimethylsulfoxid	$\begin{array}{c} CH_3-S-CH_3 \\ \\ O \end{array}$
Acid sulfenic	RSOH	Acid1-propen sulfenic	CH ₃ -CH=CHSOH
Acid sulfinic	RSO ₂ H	Metansulfinic	CH ₃ SO ₂ H
Acid sulfonic	RSO ₃ H	Metansulfonic	CH ₃ SO ₃ H
Sulfohalogenid	RSO ₂ Hal	Benzensulfoclorid	C ₆ H ₅ SO ₂ Cl
Sulfonylhalogenid		Benzensulfonylchlorid	
Sulfinylhalogenid	RSOHal	Metansufinylchlorid	CH ₃ SOCl

1.1 .Thiol và sulfid

Thiol có Thioalcol R -SH và Thiophenol Ar -SH

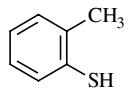
Nhóm chúc SH gọi là chúc **Thiol** hoặc **mercaptan**

Danh pháp

- Gọi tên hydrocarbon tương ứng và thêm **thiol**.
- Gọi tên gốc hydrocarbon tương ứng thêm **mercaptan**

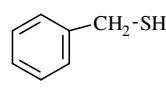
Đối với Thiophenol: Có thể gọi Thio + tên của phenol có số carbon tương ứng hoặc Mercaptoaren.

Ví dụ:



2- Thiocresol .

2-Mercaptotoluен



Phenylmethanethiol

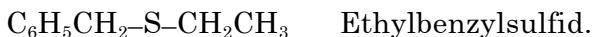
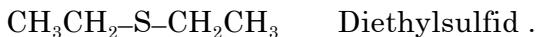
Benzylmercaptan

Độ dài liên kết và góc liên kết trong metanethiol được trình bày dưới đây:

	Độ dài liên kết (Å°)	Góc liên kết (°)
	C-H 1,10.	H-S-H 110,2
	S-H 1,33	H-S-S 108
Metanethiol	C-S 1,82.	C-S-H 100,3

Sulfid có công thức $R-S-R'$. Có thể xem hợp chất sulfid như là hợp chất ether, trong đó nguyên tử oxy được thay thế bởi nguyên tử lưu huỳnh.

Danh pháp: Gọi tên các gốc hydrocarbon tương ứng và thêm sulfur.



Độ dài liên kết và góc liên kết của dimethylsulfid trình bày dưới đây:

	Độ dài liên kết (Å°)	Góc liên kết (°)
	C-H 1,09.	H-S-H 109,5
Dimethylsulfid	C-S 1,80	H-S-S 106,7 C-S-H 98,9

Các hợp chất thiol và sulfid có nhiều ứng dụng trong y dược, công nghiệp và nông nghiệp. Trong hóa học các hợp chất thiol có nhiều ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ.

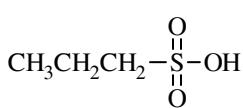
1.2. Acid sulfonic

Acid sulfonic chứa nhóm chalcogeno $-SO_3H$.

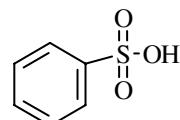
Có các loại acid sulfonic $R-SO_3H$, $Ar-SO_3H$

1.2.1. Danh pháp

Đọc tên hydrocarbon tương ứng và thêm "sulfonic"



Acid 1- Propansulfonic

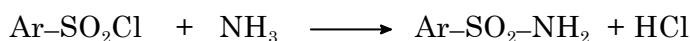
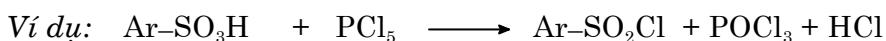


Acid Benzenesulfonic

1.2.2. Điều chế acid sulfonic

Bằng phương pháp sulfon hóa hydrocarbon tương ứng.

Điều chế các dẫn xuất của acid sulfonic cũng giống như điều chế dẫn xuất của acid carborcylic.



1.2.3. Acid sulfonic và các dẫn xuất

Bảng 24.2: Danh pháp, tính chất vật lý của acid sulfonic và dẫn xuất

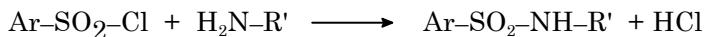
Công thức	Tên gọi	t°C	t°s
$\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$	Acid Metansulfonic	20,0	167
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	Acid Etansulfonic	- 17,0	-
	Acid Benzenesulfonic	44,0	-
	Acid p-Toluensulfonic	106,5	-
	Acid o-Toluensulfonic	67,5	-
	Acid α-Naphthalensulfonic	91,0	-
	Acid β-Naphthalensulfonic	102,0	-
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	Metansulfonylchlorid	-	160

Bảng 24.2 (tiếp)

Công thức	Tên gọi	t°C	t°s
	Benzensulfonylchlorid	14,5	246
	p-Toluensulfonylchlorid	69,0	-
	α-Naphthalensulfonylchlorid	68,0	-
	β-Naphthalensulfonylchlorid	76,0	-
	Benzensulfonamid; Benzensulfamid	156,0	-
	α-Naphthalensulfonamid ; α-Naphthalensulfamid	-	-
	Ester methyl p-toluensulfonat	28	-
	Ester ethyl α-naphthalensulfonat	-	-

Các phản ứng của hợp chất sulfonic được ứng dụng trong tổng hợp hóa dược.

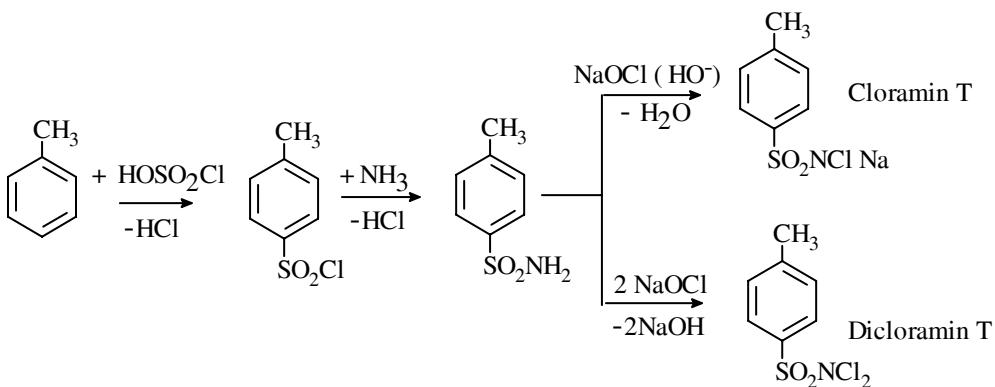
Tổng hợp các loại sulfamid trên cơ sở phản ứng:



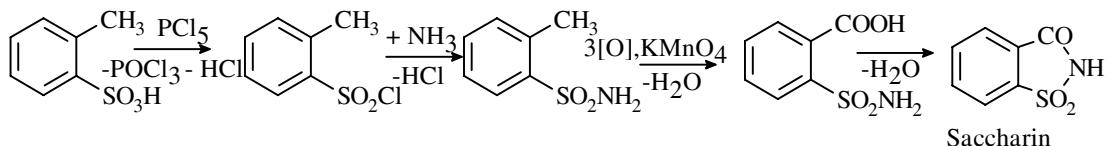
Sự phong phú của các hợp chất sulfamid là do gốc Ar khác nhau. R' cũng khác nhau và có nhiều loại khung hydrocarbon khác nhau.

Trong sulfamid nguyên tử hydro trong NH, NH₂ có thể thay thế các nguyên tố khác làm tăng khả năng ứng dụng của sulfamid trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

Cloramin T và Dicloramin T có tác dụng sát trùng:



Acid o-Toluensulfonic là nguyên liệu điều chế saccharin (đường hóa học) :



Saccharin là imid của acid 2-carboxybenzenesulfonic hoặc imid của acid o-sulfobenzoic. Saccharin có độ ngọt gấp 550 lần độ ngọt của đường saccharose.

2. HỢP CHẤT CHÚA PHOSPHOR

Các hợp chất hữu cơ chứa phosphor như là dẫn xuất của các hợp chất sau:

Phosphin	PH_3	
Phosphoran	PH_5 .	
Acid phosphinic	(H_3PO_2)	$\text{HOH}_2\text{P}=\text{O}$
Acid phosphonic	(H_3PO_3)	$(\text{HO})_2\text{HP}=\text{O}$
Acid phosphorø	(H_3PO_3)	$(\text{HO})_3\text{P}$
Acid phosphoric	(H_3PO_4)	$(\text{HO})_3\text{P}=\text{O}$
Acid pyrophosphoric ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{P}(\text{OH})_2$	

Người ta chia hợp chất hữu cơ chứa phosphor thành 2 nhóm:

- Hợp chất có nguyên tử phosphor liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon P –C .
- Các hợp chất nguyên tử phosphor không liên kết trực tiếp với carbon P –O–C

2.1. Phosphin

Giống hợp chất amin, phosphin có 3 loại:

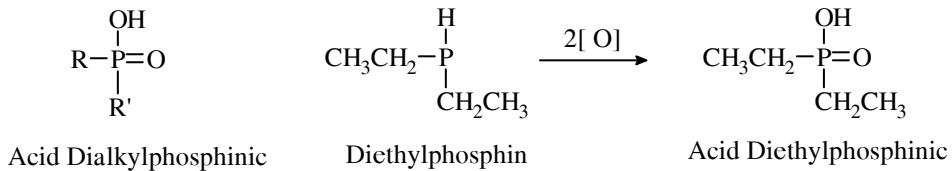
Monoalkyl RPH_2	Dialkyl R_2PH	Trialkylphosphin R_3P
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{PH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$
Ethylphosphin	Di n-butylphosphin	Triphenylphosphin .

Có thể điều chế triphenylphosphin từ hợp chất cơ magnesi.

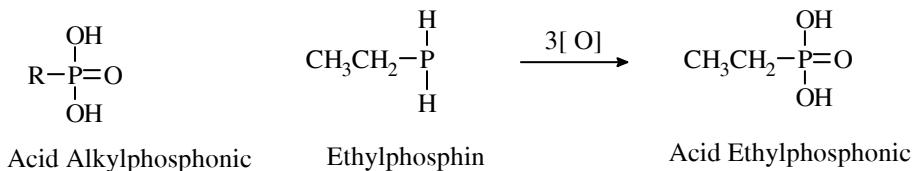


2.2. Các alkyl của acid chứa phosphor

2.2.1. Acid dialkylphosphinic

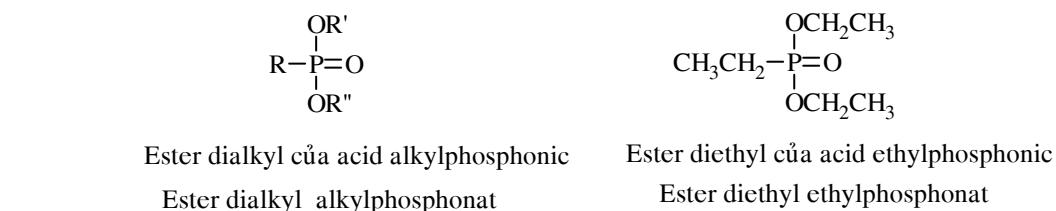


2.2.2. Acid Alkylphosphonic

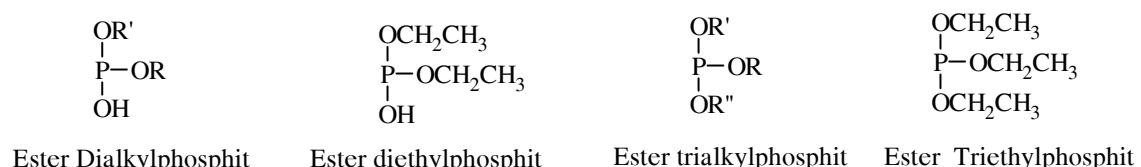


2.3. Các ester của acid chứa phosphor

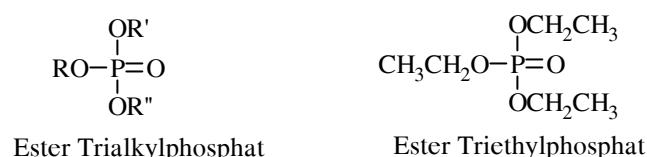
2.3.1. Ester của acid phosphonic



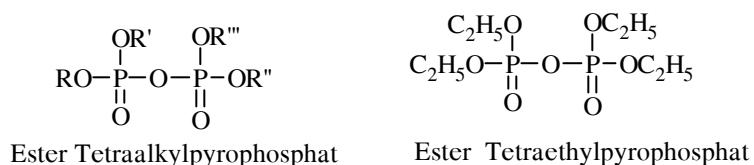
2.3.2. Ester của acid phosphor



2.3.3. Ester của acid phosphoric



2.3.4. Ester của acid pyrophosphoric



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E.Angeletcu - *Những vấn đề lý thuyết của Hóa hữu cơ* - Rumani - Bucarest, 1969.
2. Clayden, Greeves, Warren, Wothers - *Organic chemistry* - Oxford, 2001
3. I.L.Finar - *Organic chemistry*, 1969
4. Boyd Harrisson - *Organic chemstry*, 1999
5. Jerry March - *Advanced organic chemistry* - Wiley, 1992
6. C.D. Neninetscu - *Hoá học hữu cơ* - Nga - Matxcova, 1963
7. Trần Quốc Sơn - *Cơ sở lý thuyết Hoá hữu cơ* - Nhà xuất bản Giáo dục, 1974
8. Phan Tống Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, *Cơ sở Hoá học hữu cơ* - Hà Nội, 1976 - 1978.
9. Streitwieser, Heathcock - *Introduction à la chimie organique*, 1995
10. Lê Văn Thới - *Hoá học lập thể hữu cơ* - Bộ Văn hoá Giáo dục và Thanh niên, 1974
11. [http:// www.uis.edu](http://www.uis.edu) - University off lllnois
12. [http:// www.ouc.bc.ca/chem](http://www.ouc.bc.ca/chem)